



Національний університет

«КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ»

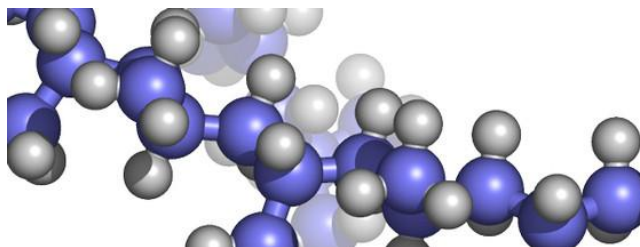
Кафедра хімії

Л. М. Солодка, Г. А. Побігай, А. Ф. Бурбан

ХІМІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник

(частина I)



Київ – 2014

УДК 541.64+ 541.61/.614
ББК 24.7
С60

Укладачі: *Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф.*

Рецензенти:

Суберляк О. В., доктор хімічних наук, професор Національного університету «Львівська політехніка»;

Савченко І. О., доктор хімічних наук, професор Київського національного університету ім. Тараса Шевченка.

Затверджено Вченою радою НаУКМА

Протокол № 17 від 25 вересня 2014 р.

Навчальний посібник (частина І) з хімії високомолекулярних сполук містить теоретичні відомості з основних понять хімії полімерів та методів їх синтезу шляхом радикальної та йонної полімеризацій, поліконденсації, кополімеризації та хімічних перетворень полімерів, а також 14 протоколів лабораторних робіт та теоретичні й практичні завдання для розвитку у студентів мислення й уміння застосовувати набуті знання на практиці.

Цей навчальний посібник написаний для студентів спеціальності 6.040101 «Хімія». Він може бути корисний також для аспірантів та викладачів хімічних факультетів вищих навчальних закладів.

ISBN 978-966-518-665-6

© Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф., 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Техніка безпеки та правила роботи в лабораторії	6
МОДУЛЬ 1. Предмет і основні поняття хімії високомолекулярних сполук. Молекулярно-масовий розподіл полімерів	9
Контрольні запитання	16
Лабораторна робота № 1. Визначення середніх молекулярних мас полімерів і побудова кривих ММР за допомогою молекулярних моделей	18
Лабораторна робота № 2. Визначення молекулярної маси поліамідів	20
МОДУЛЬ 2. Радикальна полімеризація	23
Контрольні запитання	39
Лабораторна робота № 3. Радикальна суспензійна полімеризація метилметакрилату	41
Лабораторна робота № 4. Дослідження впливу інгібітора на перебіг реакції полімеризації вінілацетату в розчиннику	43
Лабораторна робота № 5. Дослідження впливу природи розчинника на полімеризацію вінілацетату	44
Лабораторна робота № 6. Полімеризація стирену в блоці	46
МОДУЛЬ 3. Радикальна кополімеризація	49
Контрольні запитання	54
Лабораторна робота № 7. Радикальна кополімеризація 4 – вініл-піридину і акрилонітрилу	55
Лабораторна робота № 8. Одержання кополімеру метилметакрилату з метилакрилатом суспензійним методом	56
МОДУЛЬ 4. Йонна полімеризація вінілових мономерів	58
Контрольні запитання	70
Лабораторна робота № 9. Катіонна полімеризація стирену	72

МОДУЛЬ 5. Поліконденсаційний процес синтезу полімерів	74
Контрольні запитання	87
Лабораторна робота № 10. Поліконденсація дихлорангідриду адипінової кислоти і гексаметилендіаміну на межі поділу фаз	89
Лабораторна робота № 11. Одержання фенолформальдегідних олігомерів новолачного типу поліконденсацією фенолу і формальдегіду в кислому середовищі	90
Лабораторна робота № 12. Отримання олігомерів ре зольного типу з фенолу та формальдегіду в лужному середовищі	92
МОДУЛЬ 6. Хімічні перетворення високомолекулярних сполук	94
Контрольні запитання	109
Лабораторна робота № 13. Ацетилювання полівінілового спирту формальдегідом	110
Лабораторна робота № 14. Отримання полівінілового спирту лужним гідролізом полівінілацетату	111
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	113
ДОДАТКИ	114

ВСТУП

Навчальний посібник розроблено відповідно до вимог кредитно-модульної системи.

Він складений у відповідності до навчальної програми з «Хімії та фізико-хімії високомолекулярних сполук» для студентів природничого факультету НаУКМА за напрямом підготовки 6.040101 – «Хімія» і призначений для організації самостійної роботи студентів практичними заняттями з хімії ВМС, контролю знань та підготовки студентів до проведення лабораторних робіт.

Основною метою навчального посібника є вивчення основ синтезу високомолекулярних сполук та методів дослідження їх хімічних, фізичних та механічних властивостей.

До кожного модулю, окрім теоретичних відомостей, подані контрольні завдання для самостійної підготовки та протоколи лабораторних робіт.

При підготовці до лабораторного заняття з відповідного модулю необхідно вивчити основні теоретичні відомості. Потім необхідно підготувати та вивчити протокол лабораторної роботи.

Після проведення лабораторної роботи слід зробити необхідні розрахунки і побудувати графічні залежності. Для захисту лабораторної роботи студент повинен відповісти на контрольні завдання.

Виконання кожної роботи оцінюється згідно з нормами, наведеними у «Робочій навчальній програмі» дисципліни з урахуванням відповідних коефіцієнтів. Після виконання всіх лабораторних робіт вираховується кількість балів, яка входить до поточної модульної рейтингової оцінки.

Техніка безпеки та правила роботи в лабораторії

До практичних занять у хімічній лабораторії студенти допускаються лише після докладного інструктажу з техніки безпеки, який проводить викладач.

У лабораторії дозволяється працювати лише у спецодязі (халат) та при ввімкненій витяжній вентиляції.

В хімічній лабораторії категорично забороняється вживати їжу, пити та палити.

Ні в якому разі не можна куштувати реактиви на смак або вдихати пари і гази, що виділяються під час реакції.

Під час проведення хімічного експерименту чітко дотримуватись протоколу лабораторної роботи. Робити досліди, не передбачені посібником, суворо забороняється. У разі виникнення непорозумінь стосовно виконання лабораторної роботи необхідно припинити роботу та звернутися до викладача.

Всі операції, пов'язані із застосуванням або можливим утворенням і виділенням отруйних, їдких, вибухонебезпечних та летких речовин, виконувати тільки у витяжній шафі при ввімкненій загальнообмінній вентиляції із застосуванням засобів індивідуального захисту.

Луги, кислоти та інші їдкі й отруйні речовини необхідно набирати у піпетку тільки за допомогою гумової груші.

При опіках шкіри розчинами кислот або лугів ушкоджені ділянки необхідно ретельно промити водою, після цього пошкоджену кислотою поверхню обмити 5%-вим розчином питної соди, а обпечену лугом – 3%-вим розчином борної або оцтової кислоти.

При потраплянні кислоти в очі необхідно їх спочатку ретельно промити водою, після цього – 2%-вим розчином питної соди, при ураженні лугом – 2%-вим розчином борної кислоти.

Уникайте відкритого вогню при роботі з органічними розчинниками, адже вони легко загоряються.

Будьте обережні при роботі з пероксидними ініціаторами, оскільки вони чутливі до детонації і нагрівання.

Пам'ятайте, реакції полімеризації – екзотермічні, що може викликати загоряння реакційної суміші і навіть вибух. Тому всі реакції полімеризації необхідно проводити виключно під витяжною шафою в захисних окулярах та гумових рукавичках.

Роботи у лабораторії повинні проводитись тільки на справному електрообладнанні. При виявленні дефектів в ізоляції приводів, несправності розеток, вилок тощо слід негайно повідомити викладача. Забороняється працювати з електроприладами мокрими руками.

При ураженні електричним струмом необхідно негайно звільнити потерпілого від дії електричного струму, відключивши електроустановку від джерела живлення. При неможливості відключення – відтягнути його в безпечне місце за одяг, застосувавши підручний ізоляційний матеріал.

Будьте обережні при роботі з вогнем. При виникненні пожежі терміново вимкнути всі нагрівальні прилади, прибрати всі горючі речовини з зони вогню, об'єкт пожежі засипати піском або накрити ковдрою. Воду використовувати лише для припинення горіння змішуваних з водою рідин, предметів, виготовлених з дерева, пластмас тощо. Не можна застосовувати воду для гасіння електроприладів, речовин, які бурхливо взаємодіють з водою.

При термічних опіках промити обпечене місце струменем холодної води, потім змазати вазеліном або гліцерином.

При частковому отруєнні газами потерпілого необхідно вивести на свіже повітря, при сильному отруєнні – звернутись до лікаря.

По закінченню роботи не нейтралізовані їдкі відпрацьовані речовини категорично забороняється виливати у раковину. Їх необхідно нейтралізувати або злити у спеціальний посуд.

Після закінчення лабораторної роботи обов'язково вимкнути всі електроприлади, витягну вентиляцію, закрити газові та водопровідні крани, прибрати робоче місце та вимити руки водою з милом.

Лабораторний журнал є основним документом, яким студент звітує про виконання лабораторної роботи. Журнал повинен бути підписаний (прізвище, ім'я, по батькові студента, номер групи, курс, назва кафедри та предмету).

У процесі підготовки і виконання лабораторної роботи всі записи і розрахунки проводяться в лабораторному журналі. Заборонено проводити записи на окремих аркушах паперу.

В лабораторний журнал заносять такі дані:

- дата та назва лабораторної роботи;
- схема установки (приладу). Всі елементи установки нумерують і записують під схемою;
- хід виконання лабораторної роботи, необхідні попередні розрахунки, результати зважування та вимірювання, кількість та час відбору проб (за необхідністю) тощо;
- графіки, таблиці та висновки за результатами виконаної роботи.

Нове завдання видається студенту лише у випадку позитивного звіту з попередньої лабораторної роботи.

МОДУЛЬ 1
ПРЕДМЕТ І ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК. МОЛЕКУЛЯРНО-
МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ПОЛІМЕРІВ

Основні теоретичні відомості

Полімерами є високомолекулярні сполуки, макромолекули яких побудовані з великої кількості сполучених між собою хімічними зв'язками молекул – мономерів. Мономери є реакційно здатними сполуками, тому вони зберігаються і транспортуються в присутності *інгібіторів* – речовин, які запобігають їх передчасній полімеризації. Інгібіторами є гідрохінон, тринітробензол, динітробензол, ароматичні аміни, а також сірка, йод, органічні солі міді, заліза, цинку, свинцю. Вміст інгібітора становить від 0,001 % до 0,01 % ваг. відносно мономеру. Кисень теж є інгібітором, тому полімеризацію необхідно проводити в атмосфері інертного газу.

Водорозчинні мономери перед використанням їх у процесах полімеризації очищують від інгібітора перегонкою при пониженому тиску.

За походженням високомолекулярні сполуки ділять на природні – полімери, які безпосередньо знаходяться у природі (наприклад, полісахариди, білки, нуклеїнові кислоти); штучні – продукти хімічної модифікації природних полімерів (наприклад, віскоза, нітроцелюлоза, ацетати целюлози); синтетичні – продукти полімеризації або поліконденсації синтетичних матеріалів (наприклад, поліетилен, полівінілхлорид, полістирен).

Залежно від будови макромолекул полімери можуть бути лінійними, розгалуженими та зшитими.

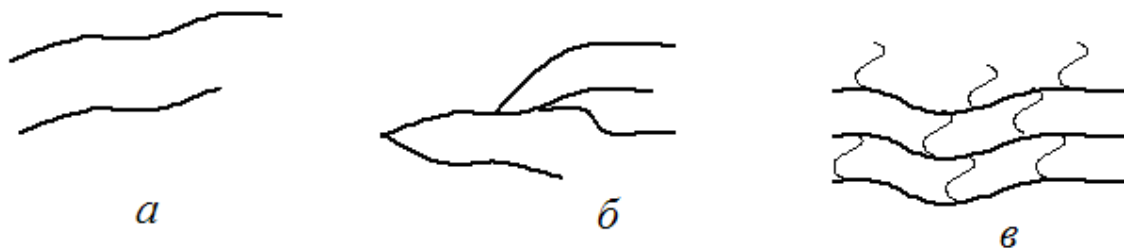


Рис.1.1. Лінійна (а), розгалужена (б) та зшита (в) будова полімерів.

Лінійними називають полімери, які складаються з макромолекул, що не мають розгалужень або мають дуже малі розгалуження в межах елементарної ланки.

Розгалуженими називають полімери, що складаються з макромолекул, які мають великі розгалуження, при чому їх довжина та кількість може коливатись у досить широких межах.

До зшитих (просторових, сітчастих) відносять полімери, які становлять гігантські тривимірні утворення молекул. Для них характерне утворення хімічних зв'язків між макромолекулами (гума, фенол формальдегідні смоли тощо).

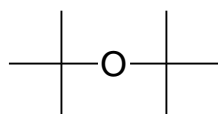
Лінійні та розгалужені полімери, як правило, плавляться при нагріванні та розчиняються в певних розчинниках, тоді як усі зшиті полімери – неплавкі та нерозчинні.

За хімічною будовою головного ланцюга полімери розділяють на гомо- та гетероланцюгові. Макромолекули гомоланцюгових полімерів побудовані з однакових атомів, наприклад, атомів Карбону, Сульфуру, Силіцію, Фосфору та ін. З гомоланцюгових полімерів найбільш поширені карболанцюгові, головний ланцюг яких побудований з атомів Карбону. Так, до карболанцюгових полімерів належать поліетилен, політетрафторетилен, полівініловий спирт, поліакриламід тощо. До карболанцюгових сполук належать також високомолекулярні сполуки, в основному ланцюгу яких, окрім атомів Карбону, є фенільні групи. Такі

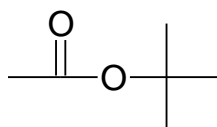
полімери називають жирно-ароматичними карболанцюговими полімерами. Якщо ж основий ланцюг складається лише з фенільних груп, то такі полімери називаються ароматичними карболанцюговими полімерами.

Гетероланцюговими полімерами називаються високомолекулярні сполуки, основний ланцюг яких містить атоми різних елементів, зокрема Карбон, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур тощо. До гетероланцюгових полімерів належать: полікапролактам, целюлоза, поліаміди, поліетиленгліколь, білки та ін.

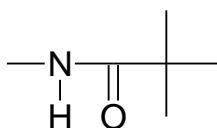
Гомо- і гетероланцюгові полімери за складом класифікують, як звичайні органічні сполуки. Так, серед карболанцюгових сполук є полімерні вуглеводні (насичені, ненасичені та ароматичні), галогенпохідні, полімерні аміни, спирти, кислоти, альдегіди, етери та ін. Гетероланцюгові полімери класифікують за структурою ланки. Наприклад, ланка поліетерів в основному ланцюзі містить групу



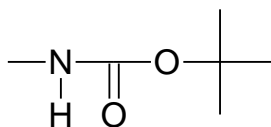
поліестерів – групу



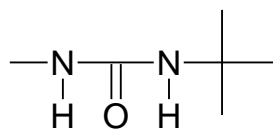
поліамідів – групу



поліуретанів – групу



полісечовини – групу



Хімічні формули основних гомо- та гетероланцюгових полімерів, як органічних так і неорганічних, наведені в додатку А.

На відміну від низькомолекулярних речовин, які утворені з молекул однакової структури та розміру, високомолекулярні сполуки переважно є сумішами макромолекул однакової чи різної структури та різної молекулярної маси. За рекомендаціями ІЮПАК основним критерієм розміру макромолекул полімерів є їх ступінь полімеризації – коефіцієнт n в загальній формулі елементарної ланки полімеру, наприклад $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-_n$. Способів безпосереднього визначення ступеню полімеризації не існує і тому його визначають через молекулярну масу полімеру M , визначену різними способами, тобто

$$n = \frac{M}{m}$$

де m – молекулярна маса елементарної ланки полімеру. Слід пам'ятати, що не можна змішувати поняття «молярна маса» і «відносна молекулярна маса». Перше поняття означає масу речовини, поділену на кількість її молів і вона має розмірність г/моль , тоді як друге – відношення маси атомів речовини до $1/12$ маси атома вуглецю C^{12} і вона безрозмірна. Абсолютні значення цих величин збігаються, однак скрізь, де згадується молекулярна маса полімеру, мається на увазі його відносна молекулярна маса.

Однакову молекулярну масу мають макромолекули тільки природних полімерів – біополімерів: білків і нуклеїнових кислот. На відміну від синтетичних полімерів, вони є практично індивідуальними речовинами. Синтетичні полімери у переважній більшості випадків є сумішшю полімергомологів – макромолекул різної довжини. Тому введене

поняття середньої молекулярної маси (і відповідно, середнього ступеня полімеризації), яка вираховується з усереднених молекулярних мас окремих макромолекул, а точніше їх масових часток в цій суміші.

Середня молекулярна маса буде різною залежно від способу її усереднення при експериментальному визначенні: середньомасова, середньочислова, середньов'язкісна, а також рідше вживане визначення середня молекулярна маса полімеру.

Середньомасова молекулярна маса визначається як:

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

де w_i – масова частка i -тої фракції з молекулярною масою M_i .

Оскільки

$$w_i = \frac{c_i}{c}$$

де c_i – маса молекул з молекулярною масою M_i , а c – сумарна маса всіх макромолекул i

$$c_i = N_i M_i ,$$

де N – число молекул з молекулярною масою M_i , а

$$c = \sum_i c_i = \sum_i N_i M_i,$$

тоді

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Середньомасова молекулярна маса дуже чутлива до присутності в полімері навіть незначної кількості макромолекул з високою молекулярною масою. \overline{M}_w визначають методами світлорозсіювання та седиментації, які залежать від маси молекул.

Середньочислова молекулярна маса \overline{M}_n визначається як:

$$\overline{M}_n = \sum_i n_i M_i$$

де n_i – мольна (числова) частка молекул з молекулярною масою M_i . У свою чергу

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

і тоді

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Якщо мольну частку визначити через масову частку:

$$n_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_i w_i / M_i}$$

тоді:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i w_i / M_i}$$

Середньочислова молекулярна маса дуже чутлива навіть до незначних домішок низькомолекулярної фракції полімеру. Її можна визначити методами, які залежать від числа молекул в системі (осмометрія, ебуліометрія, кріоскопія, аналіз вмісту кінцевих функціональних груп полімеру).

Середньов'язкісна молекулярна маса визначається як:

$$\overline{M}_\eta = \sqrt[\alpha]{\sum_i w_i M_i^\alpha}$$

де α – експериментально знайдена константа. Якщо $\alpha = 1$, то $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$.

Віскозиметрія – найдоступніший спосіб знаходження молекулярної маси, але для цього ще необхідно знати експериментальні константи, які в більшості випадків є в довідниках.

Z – середня молекулярна маса визначається як:

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

Таке усереднення призводить до того, що вплив високомолекулярної фракції на $\overline{M_z}$ ще більший, ніж на $\overline{M_w}$. У випадку монодисперсного полімеру, коли він складається з макромолекул одного розміру

$$\overline{M_z} = \overline{M_w} = \overline{M_\eta} = \overline{M_n}$$

Для полідисперсного полімеру завжди

$$\overline{M_z} > \overline{M_w} > \overline{M_\eta} > \overline{M_n}$$

Співвідношення середньомасової та середньочислової молекулярних мас є коефіцієнтом полідисперсності:

$$\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{\overline{P_w}}{\overline{P_n}}$$

Для монодисперсних полімерів він дорівнює одиниці і чим більше його значення, тим більша неоднорідність за розмірами макромолекул, що входять до складу полімеру.

Середні молекулярні маси та коефіцієнт полідисперсності можуть бути майже однаковими при різних співвідношеннях фракцій макромолекул у полімері. Тому для повнішої характеристики полімеру використовують молекулярно-масовий розподіл полімеру (ММР), який графічно виражається інтегральними і диференціальними кривими ММР, на яких по осі абсцис відкладають M або M_w/M_n , а по осі ординат – масову частку фракції полімеру з даною молекулярною масою (рис. 1.2.).

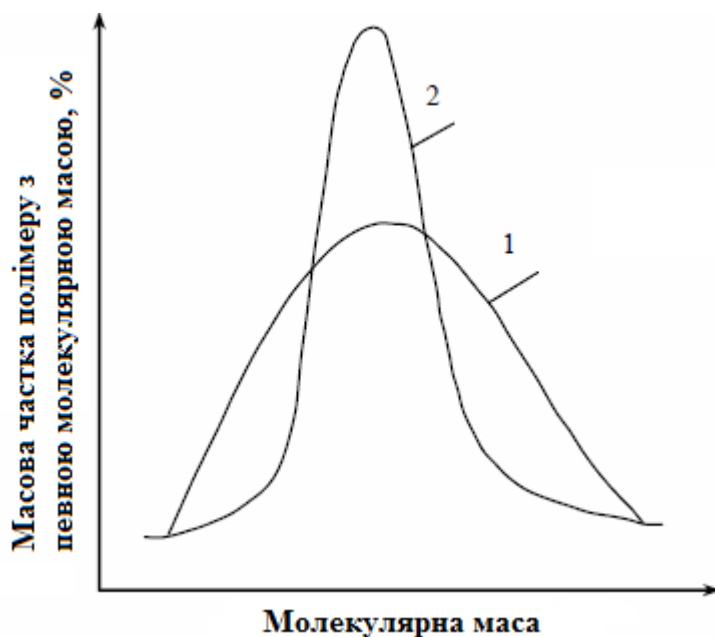


Рис.1.2. Криві молекулярно-масового розподілу для монодисперсного (крива 2) та полідисперсного (крива 1) полімеру.

Високомолекулярним сполукам притаманна неоднорідність не лише за молекулярною масою, а й за хімічним складом. Це пов'язано з тим, що макромолекули можуть містити елементарні ланки різного складу. Така хімічна неоднорідність здебільшого притаманна полімерам з функціональними групами (гідроксильними, карбоксильними тощо) в бічному ланцюзі. Наприклад, в триацетаті целюлози елементарні ланки містять різну кількість ацетильних груп, яка в промисловому зразку полімеру становить 54–58 %, тобто більше третини елементарних ланок ланцюга є моно- та діацетильованими.

Контрольні запитання

1. Які основні відмінності полімерів від низькомолекулярних речовин?
2. Які сполуки називаються олігомерами?

3. Визначте молекулярну масу макромолекули поліпропілену, якщо ступінь полімеризації $n = 1000$.

4. Після фракціонування зразка поліметилметакрилату одержано чотири фракції з молекулярними масами: $M_1=50000$ (18%), $M_2=72000$ (36%), $M_3=81000$ (33%), $M_4 = 88000$ (18%). Визначте M_n і M_w .

5. Ступінь полідисперсності зразка полімеру, який містить 100 молекул з масою 6 та 400 молекул з масою 1 дорівнює:

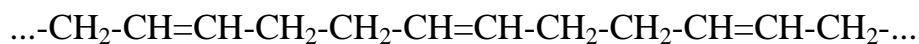
а) 2; б) 30; в) 40; г) 45.

6. Якими фізичними методами визначають середньочислову молекулярну масу полімерів?

7. Якими фізичними методами визначають середньомасову молекулярну масу полімерів?

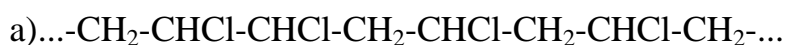
8. Зшиті полімери з просторовою трьохвимірною структурою характеризуються: а) молекулярною масою; б) густиною (частотою) зшивки; в) молекулярно-масовим розподілом?

9. Вкажіть структурну ланку макромолекули:



Назвіть цей полімер та визначте з якого мономеру його було синтезовано.

10. Яку хімічну будову (регулярну чи нерегулярну) мають макромолекули полівінілхлориду:



11. Полігексаметиленадіпамід – це:

а) поліестер; б) поліамід; в) гетероланцюговий полімер; г) карболанцюговий полімер; д) лінійний полімер. Наведіть його структурну формулу.

12. Середньочислова молекулярна маса поліформальдегіду становить 84000. Яким стане ступінь полімеризації, якщо при нагріванні 20 г

полімеру при 180 °С його маса зменшиться на 6 г внаслідок деполімеризації?

13. Суміші двох фракцій полімеру, яка складається з N молекул з середньочисловим ступенем полімеризації $P = 100$ та N молекул з $P = 10000$, додали ще N молекул з $P = 10000$. При цьому параметр полідисперсності $A_1 = \bar{P}_w / \bar{P}_n$ змінився до значення A_2 . Визначте співвідношення A_1/A_2 .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення середніх молекулярних мас полімерів і побудова кривих ММР за допомогою молекулярних моделей

Мета роботи: визначити середньомасову та середньочислову молекулярні маси полімерів та побудувати криву молекулярно-масового розподілу.

Обладнання та матеріали: скляні палички, лінійка, ваги.

Методика роботи

Викладач роздає студентам скляні палички різної довжини, але одного діаметру, що моделюють макромолекулу. Палички фракціонують за довжиною, що відповідає ступеню полімеризації названого викладачем полімеру. Наприклад, викладач каже, що палички моделюють полістирен і 1 мм відповідає ступеню полімеризації 10. Довжина паличок кожної фракції усереднюється і кожна фракція зважується. Молекулярна маса, маса фракції та число паличок (молекул) фракції записується в табл. 1.1.

При кінетичних розрахунках значно зручніше користуватися не середніми молекулярними масами, а середніми ступенями полімеризації \bar{P} .

$\bar{P}_n = \bar{M}_n / m$; $\bar{P}_w = \bar{M}_w / m$ і т.п., де m – молекулярна маса мономерної ланки.

Таблиця 1.1. Фракційний склад полімеру

№ фракції	Середня довжина палички, мм	Кількість паличок у фракції	Маса фракції m_i	P_i	M_i	w_i	n_i

P_i – ступінь полімеризації фракції «і», яка розраховується як добуток довжини палички-молекули фракції «і» у мм на задану викладачем ступінь полімеризації, яка приходить на 1 мм.

M_i – молекулярна маса фракції «і», яка розраховується як добуток P_i на молекулярну масу елементарної ланки полімеру, заданого викладачем.

Масова частка w_i розраховується як відношення маси фракції «і» до суми мас всіх фракцій:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

Чисельна (мольна) частка n_i розраховується як відношення числа паличок-молекул фракції «і» до їх загального числа у всіх фракціях:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

Об'єктивну картину дисперсності макромолекул полімеру за молекулярними масами дає диференційна крива ММР, наведена на рис. 1. Таку криву одержують за даними табл. 1.1.

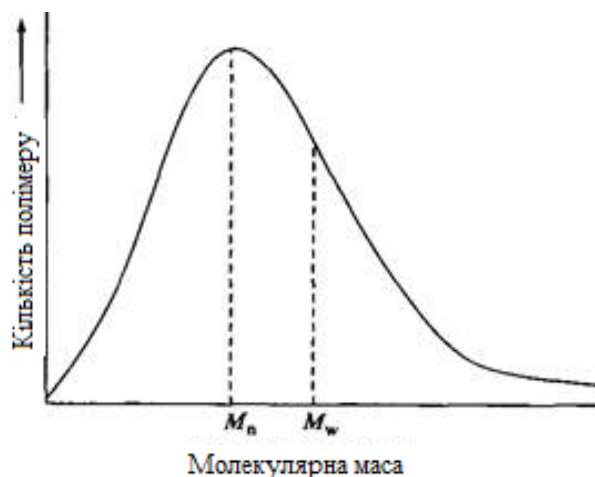


Рис.1.3. Типова крива диференційного ММР.

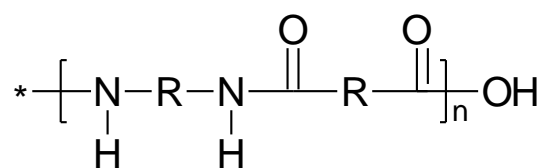
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Визначення молекулярної маси поліамідів

Мета роботи: визначити кислотне та амінне числа поліаміду; розрахувати середню молекулярну масу поліаміду.

Обладнання та матеріали: наважки поліаміду, 0,1н розчин гідрогалогенідної кислоти, 0,1н розчин KOH, метилоранж, фенолфталеїн, конічні колби ємністю 100 мл, бюретки для титрування.

Поліамід можна розглядати як високомолекулярну кислоту. Кількість карбоксильних та аміногруп, що припадає на 1 г речовини, залежить від її молекулярної маси.



Методика роботи

Визначення амінного числа (АЧ)

Беруть дві наважки (0,5–1,0 г) поліаміду в конічні колби з притертими корками і заливають 25 мл 0,1н спиртового розчину гідрогалогенідної кислоти. Через 3 години визначають надлишок кислоти зворотним титруванням 0,1н спиртовим розчином в присутності метилоранжу.

АЧ, виражене в міліграмах НСІ на 1 г речовини, розраховують таким чином:

$$АЧ = \frac{(aT - bT^*) 1000}{g},$$

де а – кількість 0,1н розчину гідрогенідної кислоти, мл; b – кількість 0,1н розчинц КОН, витраченого на зворотне титрування, мл; Т – титр розчину гідрогалогенідної кислоти, г/мл; Т* – титр розчину КОН, г/мл; g – наважка, г.

Визначення кислотного числа (КЧ)

Дві точні наважки (1–2 г) переосадженого полімеру поміщають у конічні колби місткістю 250 мл і додають 25 мл 0,1н розчину КОН. Одночасно ставлять контрольний дослід без наважки. Через 2 години проби відтитровують 0,1н розчином гідрогалогенідної кислоти до зникнення рожевого забарвленнч фенолфталеїну. КЧ розраховують за формулою:

$$КЧ = \frac{(a - b)T \cdot 1000}{g},$$

де а – кількість 0,1н розчину гідрогалогенідної кислоти, витраченого на титрування контрольного розчину, *мл*; b – кількість 0,1н розчину гідрогалогенідної кислоти, витраченого на титрування розчину з наважкою, *мл*; Т – титр розчину гідрогалогенідної кислоти за КОН, *г/мл*; g – наважка полімеру, *г*.

Молекулярну масу розраховують за формулою:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{AЧ}.$$

Для зручності розрахунку молекулярної маси по обох кінцевих групах доцільно виразити амінне число в міліграмах КОН на 1 *г* речовини. Для цього кількість мілілітрів 0,1н розчину кислоти потрібно помножити на титр 0,1н розчину кислоти, виражений у грамах КОН. Тоді молекулярну масу можна розрахувати за такою формулою:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{KЧ + AЧ}.$$

МОДУЛЬ 2

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Основні теоретичні відомості

Радикальна полімеризація – це ланцюгова реакція, в якій активним центром є радикал, і складається вона зазвичай з декількох етапів: ініціювання, ріст, обрив та передача ланцюга. Обов'язковими стадіями радикальної полімеризації є ініціювання та ріст ланцюга. Мономерами в радикальній полімеризації є речовини, що містять подвійні або потрійні ненасичені зв'язки та циклічні сполуки, здатні в процесі полімеризації розкривати цикли. Таким чином, при полімеризації ланцюги макромолекул або повністю зберігають склад і порядок сполучення атомів, що відповідає вихідним мономерам, або містять таку ж кількість атомів, але з деякими змінами в результаті їх взаємного сполучення. До числа розповсюджених мономерів, які здатні вступати в радикальну полімеризацію, належать етилен, вінілхлорид, тетрафторетилен, акрилонітрил, метакрилонітрил, метакрилат, метилметакрилат, стирен, бутадієн, хлоропрен та інші.

Ініціювання.

Радикальна полімеризація відбувається під впливом сполук, що легко утворюють радикали. Існують різні типи ініціювання радикальної полімеризації: термічне ініціювання в присутності ініціаторів; термічне ініціювання без ініціаторів; ініціювання в присутності окисно-відновних (редокс-) систем; фотоініціювання; сенсibiliзаційне фотоініціювання; радіаційне ініціювання; ініціювання плазмою.

При термічній полімеризації первинні активні радикали утворюються внаслідок збільшення кінетичної енергії молекул мономера під час його нагрівання.

У випадку радіаційної полімеризації під впливом різного типу випромінювання (α -, β -, γ -, рентгенівські промені, прискорені електрони) в мономері відбувається гомолітичне зміщення густини π -електронів, що призводить до появи вільних радикалів. Швидкість радіаційної полімеризації прямо пропорційна квадратному кореню з інтенсивності випромінювання.

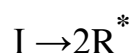
Фотополімеризацією називається полімеризація під впливом світла. Залежно від довжини хвилі світла та властивостей мономера, може настати збудження, дисоціація або йонізація його молекули. Радикали утворюються під дією ультрафіолетового випромінювання, енергія якого є достатньою для гомолітичного розкладу π -електронів мономера. Ініціювання полімеризації за допомогою світла характеризується практично нульовим значенням енергії активації на стадії ініціювання.

Сенсибілізаційна фотополімеризація є різновидом фотополімеризації, при якій, крім мономера, використовують додатково сенсибілізатори (наприклад, пероксид ацетоїлу та бензоїлу, фенантрахінон, 2,3-пентадієн). І під дією світла саме молекули сенсибілізаторів розкладаються з утворенням вільних радикалів і надалі реагують з мономером.

Найбільш поширеним є термічне ініціювання в присутності ініціаторів – сполук, що легко розкладаються на вільні радикали. До них, насамперед, належать органічні і неорганічні пероксиди і гідропероксиди (пероксид бензоїлу, пероксид ацетоїлу, персульфат калію, персульфат амонію, гідропероксид трет-бутилу), азосполуки (азо-біс-ізобутиронітрил – «диніз») тощо. Розпад найбільш важливих ініціаторів подано в додатку А.

Ініціатори радикальної полімеризації, як правило, не відрізняються селективною дією по відношенню до різних мономерів, тому вибір ініціатора у більшості випадків обумовлений його розчинністю в мономері чи розчиннику та температурою, при якій досягається необхідна швидкість отримання вільних радикалів. Енергія активації ініціювання коливається в межах від 110 до 165 кДж/моль. Константа розкладу та ефективність ініціатора повинні мало залежати від будови мономерів та розчинників. Таким ініціатором може бути, наприклад, диніз, ефективність ініціювання якого для більшості відомих мономерів перебуває в межах 0,6 – 0,7, а величина константи розкладу (60 °С) змінюється лише від $0,95 \cdot 10^{-5}$ у малополярному бензолі до $1,50 \cdot 10^{-5}$ у полярному н-бутанолі. Ще однією перевагою динізу є те, що макрорадикали багатьох відомих мономерів, наприклад, стирену та метилметакрилату, при температурі 60 °С не реагують з ним, тобто немає передачі ланцюга на ініціатор, що веде до зменшення молекулярної маси полімеру.

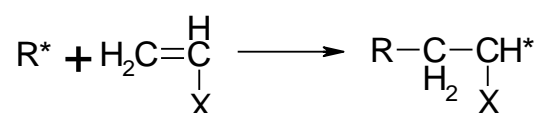
При дисоціації молекули ініціатора утворюється два радикали:



Тоді швидкість ініціювання дорівнює:

$$v_1 = 2fk_1[I],$$

де $[I]$ – концентрація ініціатора, моль/л, k_1 – константа швидкості ініціювання, f – ефективність ініціювання, тобто коефіцієнт, що відповідає частці радикалів, які далі взаємодіють з мономером:



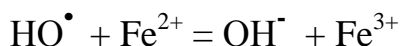
При розкладі ініціатора в розчині утворюються первинні радикали, які з усіх боків оточені молекулами мономеру та розчинника, і в першу мить вони знаходяться у «клітці». Мінімальна відстань, необхідна для

віддалення радикалів при дисоціації молекули ініціатора, дорівнює вандерваальсівському радіусу. Але перш ніж розійтись на таку відстань і почати ріст ланцюга, велика імовірність їх рекомбінації в межах «клітки» з утворенням початкової молекули ініціатора або іншого продукту нерадикальної природи. Це явище називається первинною рекомбінацією або ефектом клітки.

Часто для ініціювання радикальної полімеризації при кімнатній температурі і зниження енергії активації утворення вільних радикалів застосовують редокс-системи. При чому реакцію окиснення-відновлення проводять в середовищі, яке містить мономер. У таких системах між двома її компонентами у процесі реакції утворюються активні радикали. Найбільш типовим прикладом редокс-системи є суміш, що складається із пероксиду водню і солі двовалентного феруму (реактив Фентона). У результаті реакції між компонентами окислювально-відновної системи утворюються вільні гідроксильні радикали HO^\bullet :



Утворені радикали HO^\bullet далі можуть реагувати з молекулою мономеру і при цьому ініціювати його полімеризацію або взаємодіяти з Fe^{3+} за рівнянням:

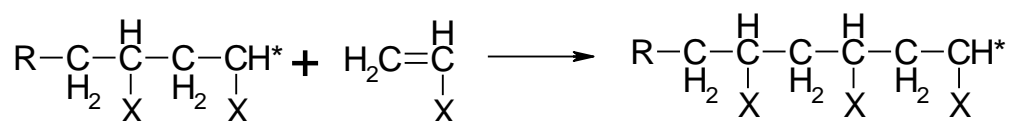
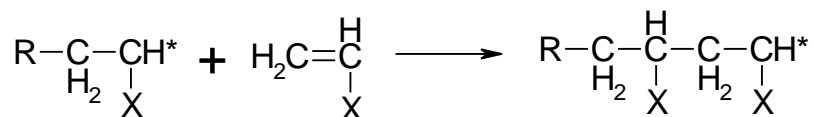


Для зменшення можливості перебігу даної реакції в реакційне середовище вносять невелику кількість солі тривалентного феруму (0,001% відносно мономеру).

Більшість окислювально-відновних систем застосовуються для ініціювання полімеризації у водних чи емульсійних системах. В органічних середовищах окислювально-відновне ініціювання проводять ацилпероксидами, використовуючи аміни як відновники.

Ріст ланцюга.

Ріст ланцюга полягає у послідовному приєднанні молекул мономера до активного центра, утвореного після приєднання радикала до першої мономерної ланки, при чому зростаючий ланцюг полімеру зберігає характер вільного радикалу:



Отже, реакція росту є бімолекулярною і рівняння для швидкості цієї реакції можна записати так:

$$v_2 = k_2[M][M^*],$$

де k_2 – константа швидкості росту ланцюга, $[M]$ – концентрація мономера, *моль/л*, $[M^*]$ – концентрація активних центрів, *моль/л*.

Стадія росту ланцюга характеризується малою енергією активації (20–40 *кДж/моль*) і великою швидкістю реакції. Константи швидкості і енергії активації росту ланцюга залежать від природи мономера і параметрів реакційного середовища.

Так, чим активніший мономер, тим вищою є енергія спряження в радикалі, який утворюється в результаті приєднання цього мономера до вихідного радикалу. Навпаки, енергія активації приєднання радикала до подвійного зв'язку тим нижча, тобто реакційна здатність радикала тим вища, чим нижча його енергія спряження. Так, наприклад реакційна здатність в ряду вінілових мономерів з замісниками $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{COCH}_3$; $-\text{CN}$; $-\text{COOR}$; $-\text{R}$; $-\text{OCOCH}_3$; $-\text{OR}$ зменшується зліва направо, а реакційна здатність відповідних радикалів зменшується справа наліво. Отже, чим вища реакційна здатність мономера, тим вища енергія активації

реакції росту ланцюга, а отже тим нижчою є швидкість його радикальної полімеризації.

В табл. 2.1 наводиться залежність реакційної здатності вінілових мономерів від кількості, величини та положення замісників у мономері. І як видно, лише фтор належить до елементів, які роблять полімеризацію можливою, навіть у випадку великої кількості приєднаних замісників. Це зумовлено порівняно малими розмірами замісника фтору. Більші за величиною замісники, наприклад, фенільні, можуть лише поодинокі знаходитись у мономері, в протилежному випадку, полімеризація ускладнюється або стає неможливою.

Таблиця 2.1. Вплив замісників в етені на здатність мономера до полімеризації

Замісник	Схильність мономера до полімеризації при положенні замісника в етені:				
	один	два		три	чотири
		1,1	1,2		
H	+	+	+	+	+
F	+	+	+	+	+
Cl	+	+	-	-	-
CH ₃	+	+	-	-	-
Br	+	+	-	-	-
I	+	+	-	-	-
C ₆ H ₅	+	-	-	-	-

Примітка: «+» – полімеризація відбувається, «-» – полімеризація не відбувається.

На відміну від стадії ініціювання, яка є ендотермічним процесом, стадія росту макроланцюга є екзотермічним процесом. Щоразу, коли до кінця зростаючого ланцюга приєднується наступна мономерна ланка, відбувається виділення 20 ккал. теплоти.

Молекула мономера може приєднуватися до зростаючого макрорадикала різними способами. Так, розрізняють приєднання по типу «голова до хвоста», «хвіст до хвоста», «хвіст до голови» і «голова до голови». При цьому за «голову» та «хвіст» приймають відповідно групи мономера $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CHX}-$.

З підвищенням температури зростає швидкість радикальної полімеризації. В середньому підвищення температури на 10°C призводить до збільшення швидкості реакції полімеризації у 2–3 рази. Водночас зменшується середня маса полімеру і зростає вміст низькомолекулярних продуктів. Але на певному етапі починає різко зростати і швидкість деполімеризації, константа якої спочатку дорівнювала нулю. Сумарна швидкість утворення полімеру починає зменшуватися, і нарешті, при граничній температурі ($T_{\text{гр}}$) сягає нуля.

Для чистих мономерів граничні температури такі: стирену – 310°C , метилметакрилату – 220°C ; α -метилстирену – 61°C . Вище вказаних температур полімеризація цих мономерів неможлива.

Після закінчення стаціонарного періоду (не більше 10% конверсії мономеру) в реакційній системі відбуваються істотні зміни, перш за все, різко зростає в'язкість реакційної маси, що призводить до зменшення швидкості дифузії реагуючих частинок. В умовах гомогенної полімеризації в масі існує чотири її стадії:

I стадія – це ділянка стаціонарної кінетики, коли швидкість процесу і молекулярна маса полімеру практично не змінюються.

На II стадії відбувається істотне підвищення швидкості полімеризації і збільшення молекулярної маси полімеру.

На III стадії молекулярна маса утворюваного полімеру починає зменшуватися. Швидкість уже не збільшується, але залишається ще високою.

На IV стадії процес полімеризації починає згасати, що пов'язано частково як з вичерпанням мономеру, так і з твердінням реакційної системи.

Різне підвищення швидкості полімеризації на II стадії процесу, яке властиве для багатьох мономерів називається гель-ефектом або ефектом Тромсдорфа. Це явище пов'язано зі збільшенням в'язкості реакційного середовища внаслідок утворення великих і малорухливих макромолекул. Збільшення в'язкості середовища і зменшення рухливості макромолекул менше впливають на рухливість малих молекул мономеру. Це призводить до збільшення середньої тривалості існування кінетичного ланцюга і до збільшення концентрації макрорадикалів. Їх дифузія знижується завдяки високій в'язкості системи і, отже, зменшується швидкість обриву ланцюга. При 50 % конверсії константа росту змінюється мало, тоді як константа обриву зменшується на три порядки і в такій же пропорції зростає концентрація радикалів, що ростуть. Розрахунки показують, що тривалість існування макрорадикалів при цьому збільшується від 1–5 до 200 с, а система при цьому сильно розігрівається внаслідок інтенсивного тепловиділення.

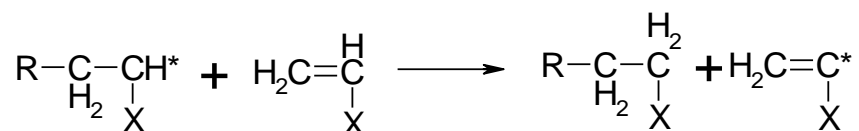
Для різних мономерів гель-ефект настає при різних ступенях конверсії: для метилметакрилату при 15–20 %, стирену – 30 %, а для вінілацетату – при 60 % конверсії і все це пов'язано тільки зі швидкістю наростання в'язкості реакційної маси.

Реакції «передачі ланцюга»

Існують реакції, що обмежують довжину зростаючих макроланцюгів, шляхом «передачі ланцюга». Ці реакції протікають за рахунок відриву атома водню чи іншого рухомого атома від молекул ініціатора, мономера, розчинника, регулятора росту (меркаптани) й інших домішок. В результаті

макрорадикал перетворюється на валентнонасичену молекулу та одночасно утворюється новий радикал, здатний до продовження кінетичного ланцюга. Отже, при реакціях «передачі ланцюга» матеріальний ланцюг обривається, а кінетичний – ні.

Наприклад, «передача ланцюга» на мономер виникає, якщо молекула мономеру містить рухливий атом гідрогену або галогену:



Відповідно швидкість реакції «передачі ланцюга» на мономер можна записати так:

$$v_M = k_M [M] [M^*],$$

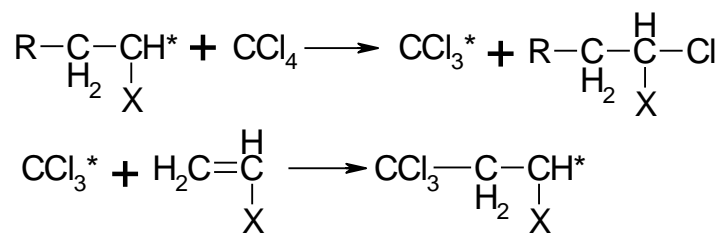
де k_M – константа швидкості передачі ланцюга на мономер, $[M]$ – концентрація мономеру, *моль/л*, $[M^*]$ – концентрація активних центрів, *моль/л*.

Здатність молекул мономерів до реакцій «передачі ланцюга» оцінюють за допомогою константи самопередачі:

$$C_M = \frac{k_M}{k_2}$$

Для більшості вінілових мономерів, які не містять рухливих атомів, $k_M \ll k_2$ і C_M знаходиться в межах 10^{-4} – 10^{-5} .

В присутності розчинника саме його молекули здебільшого є передатчиками ланцюга. Так, велику константу передачі мають такі розчинники, як толуен, що містить рухливий водень у випадку полімеризації вінілацетату і чотирихлористий вуглець, що містить рухливий хлор при полімеризації стирену. Так, передача ланцюга на чотирихлористий вуглець відбувається за рахунок відщеплення від молекули розчинника рухливого атому хлора:



Швидкість реакції «передачі ланцюга» на розчинник відповідає наступному рівнянню:

$$v_s = k_s [M^*][S],$$

де k_s – константа реакції «передачі ланцюга» на розчинник, $[M^*]$ – концентрація активних центрів, *моль/л*, $[S]$ – концентрація розчинника, *моль/л*.

Тоді, відносну константу «передачі ланцюга» на розчинник можна подати у вигляді:

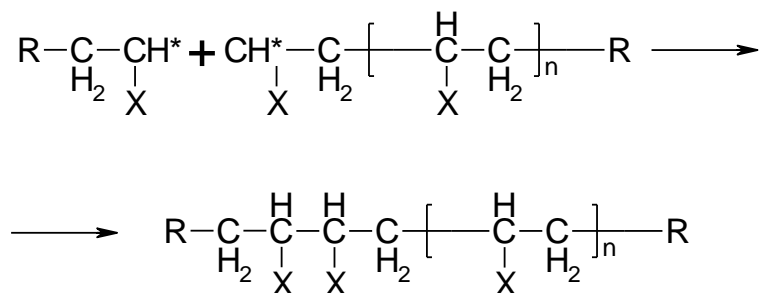
$$c_s = \frac{k_s}{k_2}$$

Окрім наведених реакцій у процесі полімеризації можливі ще реакції «передачі ланцюга» на ініціатор, полімер, регулятори, інгібітори, сповільнювачі тощо. Реакції «передачі ланцюга» широко використовуються для регулювання молекулярної ваги у процесах синтезу полімерів.

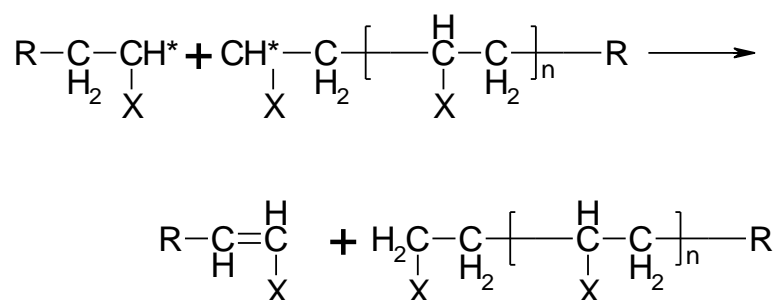
Обрив ланцюга

Завершується процес радикальної полімеризації стадією обриву ланцюга, який веде до хімічної дезактивації зростаючих ланцюгів. Енергія активації обриву ланцюга не перевищує 6 *кДж/моль* та визначається енергією активації взаємної дифузії макрорадикалів. Залежно від ряду таких факторів, як температура, тривалість реакції, концентрації мономерів і ініціаторів, обрив зростаючого ланцюга може відбуватися шляхом рекомбінації чи диспропорціонування.

У випадку рекомбінації два зростаючі макрорадикали сполучаються за рахунок спарювання електронів активних центрів:



У випадку диспропорціонування атом водню відривається з кінця одного із зростаючих макрорадикалів, приєднується до кінця другого макрорадикала і утворює стабільний зв'язок з неспареним електроном активного центру, а ланцюг, що віддає атом водню, стабілізується за рахунок утворення кінцевого подвійного зв'язку:



За цим механізмом обриву ланцюга утворюються дві полімерні молекули, довжина кожної з яких менша, ніж довжина ланцюга, що утворюється за рекомбінаційним механізмом.

Таким чином, швидкість бімолекулярної реакції зустрічі макрорадикалів, що веде до обриву ланцюга, можна записати так:

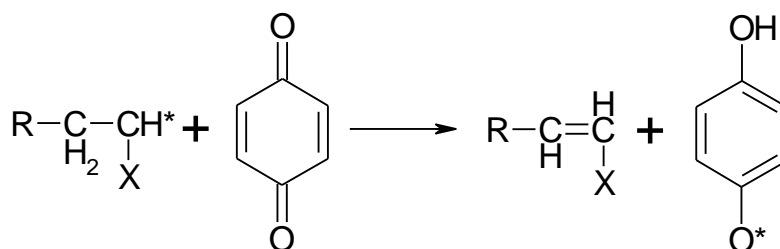
$$v_3 = k_3[\text{M}^*]^2,$$

де k_3 – константа швидкості обриву ланцюга, $[\text{M}^*]$ – концентрація активних центрів, *моль/л*.

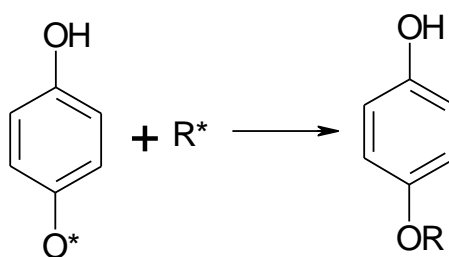
Обрив ланцюга також може відбуватися при взаємодії макрорадикалів з інгібіторами. Як інгібітори використовуються неактивні стабільні вільні радикали (дифенілпікрилгідрозил, N-оксидні радикали тощо), які не здатні ініціювати полімеризацію, але вступають в реакції

рекомбінації чи диспропорціонування з ростучими макрорадикалами. Інгібіторами також є речовини (бензохінон, динітробензен, сірка, молекулярний кисень та ін.), молекули яких при взаємодії з макрорадикалами насичують їх вільні валентності, а самі перетворюються на неактивні радикали.

Найбільш поширеним інгібітором радикальної полімеризації є гідрохінон, який під впливом кисню повітря окислюється до хінону. Хінон реагує з утвореним в системі радикалом, дезактивує його через відщеплення атому водню і перетворюється при цьому в семіхінон згідно з такою схемою:



Семіхінон має спарену систему подвійних зв'язків, являє собою стабільну сполуку і не здатний до ініціювання полімерного ланцюга. Надалі він може вступати в реакцію з наступним радикалом, дезактивуючи його:



Мономери перед використанням їх у процесах полімеризації очищують від інгібітора розгонкою при пониженому тиску або промиванням розчином NaOH.

Враховуючи всі стадії радикальної полімеризації, можемо записати сумарне рівняння швидкості процесу полімеризації:

$$-\frac{\partial[M]}{\partial\tau} = k_2[M] \sqrt{\frac{2k_1f[I]}{k_3}}$$

Отже, швидкість радикальної полімеризації пропорційна концентрації мономеру в першій степені і концентрації ініціатору в степені 0,5.

А залежність ступеня полімеризації від швидкостей реакцій, що відбуваються в процесі полімеризації, можна записати у вигляді:

$$P_n = \frac{v_2}{v_3 + \sum_i v_i}$$

де v_i – всі можливі реакції «передачі ланцюга».

Одним з найпростіших і найточніших методів дослідження швидкості полімеризації є дилатометрія: вимірювання зменшення об'єму реакційної системи, яка полімеризується. Під час полімеризації молекули мономеру, що знаходяться на відстанях ван-дер-ваальсових радіусів, приєднуючись одна до одної, скорочують ці відстані до ковалентних радіусів. При повному перетворенні вінілових мономерів у полімери об'єм в середньому зменшується на 20 %.

Дилатометричний спосіб потребує ефективного термостатування, бо невеликі зміни температури значно впливають на об'єм. Радикальна полімеризація – процес завжди екзотермічний, і для того, щоб теплота реакції не впливала на зміну об'єму, швидкість полімеризації повинна становити 1 % конверсії мономеру за годину.

Вимірюючи швидкість полімеризації до глибини конверсії 5 % за 6 годин на графік «конверсія – час» можна нанести 250 точок, що дає змогу з великою точністю виміряти швидкість полімеризації як тангенс кута нахилу відповідної прямої (залежність прямолінійна) до осі абсцис.

Зменшення об'єму при переході 1 моля мономеру в полімер називається контракцією і ступінь конверсії φ пов'язаний з контракцією α простою залежністю:

$$\varphi = \frac{\Delta V}{\alpha [M]_0},$$

де ΔV – зменшення об'єму за фіксований час; $[M]_0$ – абсолютна початкова концентрація мономеру, *моль/л*.

Для того, щоб знайти контракцію, треба визначити густину мономеру (d_m) та густину полімеру (d_p) при температурі полімеризації. Контракція майже не залежить від молекулярної маси полімеру, але залежить від молекулярної маси мономеру:

$$\alpha = \frac{m}{d_m} - \frac{m}{d_p},$$

де m – молекулярна маса мономеру.

Радикальну полімеризацію можна реалізувати наступними методами:

- полімеризація в газовій фазі;
- полімеризація в рідкій фазі:
 - в мономері (у масі, у блоці);
 - в розчиннику (у розчині);
 - в дисперсії (суспензійна або емульсійна);
- полімеризація в твердій фазі.

У випадку газоподібної полімеризації мономер повинен знаходитися в газоподібному стані, а тому для цього методу використовують мономери з низькою критичною температурою випаровування (етилен, тетрафторетилен тощо). Окрім цього, даний метод полімеризації вимагає високого тиску, близько 10^8 Па. В цьому випадку використовують фотохімічне ініціювання, але можливе застосування й інших ініціаторів.

Полімеризація в масі відбувається в середовищі мономера та при повній відсутності розчинника. Зазвичай дану полімеризацію проводять у спеціальній формі (блоці), куди завантажують мономер, ініціатори та, за

потреби, регулятори молекулярної маси або стабілізатори. Полімер, що при цьому утворюється, набуває форми блоку. Головною перевагою даного методу є те, що можна отримати полімер, вільний від сторонніх домішок. Основні труднощі під час проведення блокової полімеризації полягають у регулюванні температури в масі полімеру. Адже під час полімеризації суттєво зростає в'язкість середовища та утруднюється відведення тепла, в результаті чого виникають місцеві перегріву усередині блоку, які можуть призводити до деструкції полімеру, неоднорідності його за молекулярною масою.

Полімеризація у розчині відбувається в середовищі зазвичай органічного розчинника, в який вводять мономер. Залежно від розчинності в розчиннику утвореного полімеру розрізняють два способи проведення полімеризації у розчині:

- гомогенна або «лакова» полімеризація – в розчиннику розчиняється і мономер і утворений полімер, при цьому добутий розчин полімеру (лак) можна безпосередньо використовувати для формування з нього виробу (формування волокон, плівок, захисного покриття тощо);
- осаджувальна полімеризація – в розчиннику розчиняється лише мономер, а полімер, в міру зростання молекулярної маси, випадає в осад, який потім відокремлюють фільтруванням.

При полімеризації у розчині за рахунок розчинника знижується в'язкість реакційної системи. За рахунок цього зменшується небезпека перегріву та полідисперсність полімеру за молекулярною масою. Однак, даний метод проведення полімеризації має і певні недоліки. Так, при проведенні полімеризації в певних розчинниках зростає частка реакцій передача ланцюга на розчинник, що призводить до зменшення молекулярної маси полімеру. Окрім того, полімер може бути забруднений залишками розчинника.

Емульсійну (латексну) полімеризацію проводять зазвичай в водній емульсії мономеру із застосуванням емульгаторів та водорозчинних ініціаторів або окисно-відновних систем. Оскільки ініціатор полімеризації у мономері не розчиняється, процес полімеризації може бути зініційованим лише в системі спільної фази. Це виникає в результаті переходу крапель мономеру та молекул ініціатора до міцел емульгатора. І саме в міцелах емульгатора утворюється полімер.

До переваг емульсійної полімеризації слід віднести високу швидкість полімеризації з одночасним досягненням великих молекулярних мас та легкість відводу тепла. Недоліками даного методу є необхідність видалення залишків емульгатора та велика кількість стічних вод.

Суспензійна (гранульна, бісерна) полімеризація широко застосовується для синтезу різних полімерів. За даним методом мономер диспергують у водному розчині органічних колоїдів або у водній суспензії неорганічних солей у вигляді маленьких краплин. У випадку суспензійної полімеризації застосовують розчинні в мономері ініціатори і процес полімеризації відбувається в краплинах мономеру, кожна з яких ніби є мікрореактором блочної полімеризації. Це сприяє кращому відведенню теплоти реакції порівняно з блоковою полімеризацією. Недоліком гранульної полімеризації є складність досягнення високих виходів полімеру та можливість забруднення полімеру залишками стабілізатора.

Полімеризація в твердій фазі використовується при полімеризації мономерів, які знаходяться в склоподібному або кристалічному стані. Для ініціювання використовують рентгенівське або γ -опромінення, прискорені електрони та інші частинки з високою енергією. При цьому вважається, що молекули мономерів розміщені в порядку, сприятливому для полімеризації.

Вибір того чи іншого способу проведення полімеризації повинен базуватися як на хімічних, так і на технічних та економічних засадах.

Найбільш вигідним є метод, який дозволяв би поєднати процеси отримання полімеру з його перетворенням у готовий виріб. Так, наприклад, в результаті проведення полімеризації у розчиннику, в якому розчиняється і мономер, і полімер, утворений розчин полімеру можна безпосередньо використовувати в якості клеїв, лаків, різного роду просочувачів.

Контрольні запитання

1. Поясніть, як очистити мономер від інгібітора?
2. Назвіть основні способи ініціювання радикальної полімеризації і найбільш поширені ініціатори, напишіть схеми їх розпаду.
3. Поясніть явище первинної рекомбінації або ефект «клітки». На якій стадії радикальної полімеризації він відбувається?
4. Як правильно вибрати ініціатор?
5. Поясніть, які переваги мають редокс-ініціюючі системи у порівнянні з пероксидними ініціаторами.
6. Поясніть, як впливають концентрація мономера та ініціатора і температура на швидкість радикальної полімеризації.
7. Що таке гранична температура?
8. Як експериментально визначають швидкість радикальної полімеризації?
9. Яка роль в радикальній полімеризації інгібіторів і регуляторів росту ланцюга?
10. Поясніть особливості радикальної полімеризації при значних ступенях конверсії мономера. Що таке ефект Тромсдорфа (гель-ефект)?
11. Як може закінчуватися ріст макрорадикала?
12. Поясніть, як впливають на молекулярно-масовий розподіл при радикальній полімеризації ступінь завершеності реакції і передача ланцюга на регулятор росту чи розчинник?

13. Як змінюються ентальпія та ентропія реакційної системи при полімеризації вінілових мономерів?

14. Які переваги і недоліки мають основні способи проведення радикальної полімеризації?

15. Фотоініціювання радикальної полімеризації. Чому дорівнює швидкість фотоініціювання і швидкість фотополімеризації?

16. Напишіть постадійно рівняння радикальної полімеризації:

а) стирену в присутності персульфату калію у середовищі чотирьоххлористого вуглецю;

б) метилметакрилату в присутності пероксиду бензоїлу;

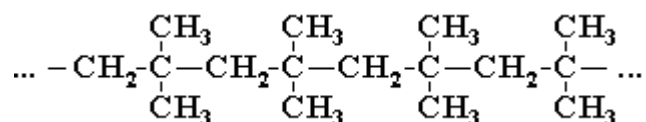
в) акрилової кислоти в присутності реактиву Фентона;

г) 4-вінілпіридину в присутності азоізобутиронітрилу;

д) акриламід у присутності персульфату амонію;

е) вінілацетату в присутності перекису трет-бутилу.

17. Визначте геометричну форму макромолекули:



Визначте, з якого мономера синтезований даний полімер та напишіть схему його радикальної полімеризації. Ініціатор полімеризації – диніз.

18. Розрахуйте концентрацію пероксиду третбутилу, необхідну для забезпечення швидкості радикальної полімеризації вінілацетату $2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$, якщо $k_1 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_2 / k_3^{0.5} = 0,1 \text{ л}^{0.5} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-0.5}$, $f=0,8$. напишіть схему полімеризації вінілацетату.

19. Розрахуйте концентрацію пероксиду третбутилу, необхідну для забезпечення швидкості радикальної полімеризації вінілацетату $2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$, якщо $k_1 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_2 / k_3^{0.5} = 0,1 \text{ л}^{0.5} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-0.5}$, $f=0,8$. напишіть схему полімеризації вінілацетату.

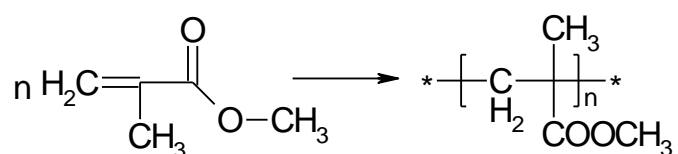
20. Вкажіть ініціатори радикальної полімеризації стирену:

- а) натрій-нафталеновий комплекс г) хлорид олова (IV)
 б) гідропероксид ізопропілбензену г) персульфат амонію
 в) трихлороцтова кислота

Для обраних ініціаторів напишіть відповідні реакції розпаду та росту ланцюга.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Радикальна суспензійна полімеризація метилметакрилату



Мета роботи: провести суспензійну полімеризацію метилметакрилату; визначити загальний вихід полімеру і написати схеми реакцій всіх елементарних стадій процесу; отримати органічне скло.

Обладнання та матеріали: очищений метилметакрилат – 10 г; пероксид бензоїлу – 0,2 г; полівініловий спирт – 0,34 г; дистильована вода – 60 мл, диметилкетон – 50 мл, пробірка діаметром 45 мм і висотою 190 мм, що має бічне відведення, обладнана мішалкою з герметичним затвором і зворотним холодильником (рис. 2.1); хімічна склянка (як водяна баня) місткістю 1 л; склянки місткістю 50 мл – 2 шт.; лійка Бюхнера; чашка Петрі.

Методика роботи

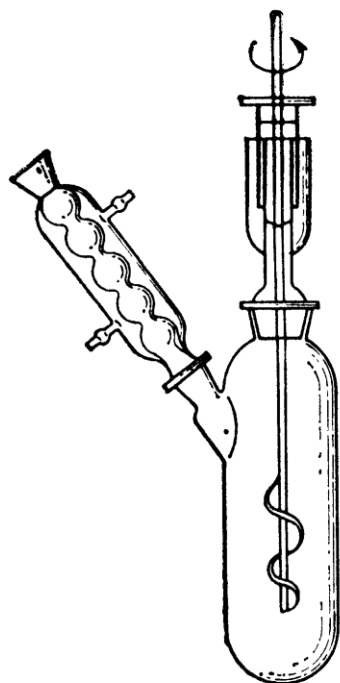
У пробірці приладу для суспензійної полімеризації (рис. 2.1) з механічною мішалкою і зворотним холодильником при нагріванні до температури 60 °С розчиняють 0,34 г полівінілового спирту (ПВС) у 60 мл дистильованої води. Потім окремо в стакані місткістю 50 мл у 10 г перегнаного метилметакрилату розчиняють 0,2 г ініціатора пероксиду

бензоїлу і додають його в пробірку з водним розчином полівінілового спирту, вмикаючи механічну мішалку і пускаючи воду в зворотний холодильник.

Швидкість мішалки регулюють так, щоб мономер розбивався на окремі кульки найбільшої величини, не з'єднуючись у загальну масу. Установлену постійну швидкість мішалки (1200–1500 об./хв.) необхідно підтримувати протягом усього процесу полімеризації, не допускаючи перегрівання, щоб уникнути злипання гранул і утворення безформної грудки полімеру. Пропелер мішалки має бути встановлений на межі розподілу водний розчин – мономер.

Після цього температуру водяної бані поступово підвищують до 80 ± 3 °С та проводять полімеризацію метилметакрилату протягом 4 год.

Про закінчення реакції свідчить опускання кульок поліметилметакрилату на дно пробірки внаслідок збільшення густини полімеру.



Після завершення полімеризації метилметакрилату готовий продукт виливають на лійку Бюхнера, промивають теплою водою, висушують і зважують. Вихід полімеру (Y) визначають за формулою:

$$Y = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{М}}} 100\%,$$

де $m_{\text{п}}$ – маса утвореного поліметилметакрилату, г;

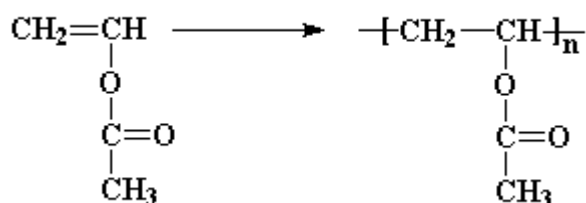
$m_{\text{М}}$ – маса метилметакрилату, г.

Рис.2.1. Прилад для суспензійної полімеризації метилметакрилату.

Для отримання органічного скла треба розчинити необхідну кількість поліетилметакрилату в диметилкетоні й вилити отриманий розчин полімеру в чашку Петрі та поставити її в сушильну шафу при температурі 55–65 °С до утворення однорідних, твердих та прозорих зразків органічного скла. Для отримання забарвленого органічного скла, до розчину полімеру в диметилкетоні слід додати невелику кількість барвника, наданого викладачем.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Дослідження впливу інгібітора на перебіг реакції полімеризації вінілацетату в розчиннику



Мета роботи: дослідити вплив інгібітора на радикальну полімеризацію вінілацетату.

Обладнання та матеріали: очищений вінілацетат – 40 г; пероксид бензоїлу – 1,2 г; бензин – 700г; гідрохінон – 0,9 г; етилацетат – 40 г; колба круглодонна (на 500 мл) – 4 шт; зворотний холодильник – 4 шт; термометр до 100 °С; лійка Бюхнера; кристалізатор – 4 шт; мірний циліндр (на 100 мл); водяна баня; колба (на 300 мл) – 4 шт.

Методика роботи

У чотири круглодонні колби вносять свіжоперегнаний вінілацетат, етилацетат, а також пероксид бензоїлу і гідрохінон в таких кількостях:

Номер зразка	Вінілацетат, г	Етилацетат, г	Пероксид бензоїлу, г	Гідрохінон, г
1	10	10	0,3	0,00
2	10	10	0,3	0,01
3	10	10	0,3	0,02
4	10	10	0,3	0,03

Колби, що містять зворотні холодильники, нагрівають при 65 °С на водяній бані протягом 4 годин. Після охолодження розчин повільно виливають у колби на 300 мл, в яких мітиться по 100 мл бензину. Осад відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають невеликими порціями бензину і висушують при 40 °С у вакуумній шафі до постійної маси.

Визначають вихід полімеру у відсотках від взятого для полімеризації мономера.

Обережно! Пероксид бензоїлу вибухонебезпечний!

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Дослідження впливу природи розчинника на полімеризацію вінілацетату

Мета роботи: виявити активність різних розчинників у процесі полімеризації вінілацетату.

Обладнання та матеріали: очищений вінілацетат – 40 г; пероксид бензоїлу – 0,4 г; бензин – 700г; етилацетат – 10 г; толуен – 10 г; бензин – 10 г; диметилкетон – 10 г; колба круглодонна (на 500 мл) – 4 шт; зворотний холодильник – 4 шт; термометр до 150 °С; лійка Бюхнера; кристалізатор – 4 шт; мірний циліндр (на 100 мл); водяна баня.

Методика роботи

У чотири круглодонні колби вносять відповідно:

Номер зразка	Вініл-ацетат, г	Диметил кетон, г	Бензен, г	Толуен, г	Етилацетат, г	Пероксид бензоїлу, г
1	10	10	-	-	-	0,1
2	10	-	10	-	-	0,1
3	10	-	-	10	-	0,1
4	10	-	-	-	10	0,1

Колби зі зворотним холодильником нагрівають при 65 °С на водяній бані протягом 5 годин. Після закінчення реакції суміш охолоджують до кімнатної температури. Розчин полімеру з чотирьох колб виливають, постійно перемішуючи, в окремі склянки, що містять по 100 мл бензину. Осаджений полімер декантують або фільтрують на лійці Бюхнера, промивають декілька разів невеликою кількістю (по 100 мл) бензину і висушують при 40 °С у вакуумній шафі до постійної маси.

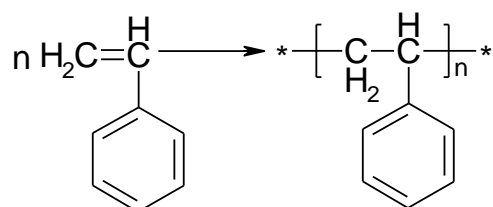
Визначити вихід полімеру у відсотках від взятого для полімеризації мономера.

Розмістити розчинники залежно від їх активності в процесі полімеризації.

Обережно! Пероксид бензоїлу вибухонебезпечний!

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Полімеризація стирену в блоці



Мета роботи: синтезувати полістирен радикальною полімеризацією в блоці та визначити швидкість полімеризації при різних концентраціях ініціатора.

Обладнання та матеріали: очищений стирен – 30 г; ініціатор полімеризації (пероксид бензоїлу або «диніз»); пробірки з корками на 20–25 мл – 3 шт; термостат; рефрактометр, піпетка на 10 мл.

Методика роботи

У три пробірки з корками вносять по 10 г мономеру та розчиняють в ньому ініціатор. Ініціатор беруть в кількості 0,2; 0,5 та 1,0 % від маси мономеру.

Отримані розчини ініціатора в мономері розміщують в термостаті при температурі 75 °С. Через 10 хвилин після початку термостатування з кожної пробірки відбирають першу пробу – приблизно по 0,3 мл розчину реакційної суміші для визначення виходу полімеру рефрактометричним методом. Наступні 5–7 проб відбирають через кожні 10–15 хвилин.

Рефрактометричний метод визначення виходу полімеру базується на зміні показника реакційної суміші за певної температури (зазвичай, при кімнатній температурі). Показники заломлення мономеру та полімеру помітно відрізняються, в той час як показник заломлення їх суміші лінійно залежить від вмісту полімеру.

Вміст полімеру в реакційній суміші знаходять за допомогою даних, представлених в табл. 2.2. Отримані значення заносять в таблицю експериментальних результатів (табл. 2.3.).

Таблиця 2.2. Залежність показника заломлення реакційної суміші при полімеризації стирену

Вихід полімеру, %	n_D^{20}	Вихід полімеру, %	n_D^{20}	Вихід полімеру, %	n_D^{20}
0	1,5420	11	1,5482	22	1,5523
1	1,5429	12	1,5488	23	1,5525
2	1,5435	13	1,5492	24	1,5528
3	1,5441	14	1,5495	25	1,5531
4	1,5446	15	1,5500	26	1,5534
5	1,5451	16	1,5504	27	1,5537
6	1,5455	17	1,5508	28	1,5540
7	1,5461	18	1,5511	29	1,5543
8	1,5465	19	1,5515	30	1,5547
9	1,5468	20	1,5518	31	1,5550
10	1,5475	21	1,5520	32	1,5553

За експериментальним даними будують кінетичні криві залежності виходу полімеру від часу полімеризації для всіх трьох концентрацій ініціатора. За тангенсом кута нахилу дотичної, проведеної до початкової ділянки кривої, знаходять зміну виходу полімеру за одиницю часу та розраховують швидкість полімеризації за формулою, *моль/(л·с)*:

$$V = \frac{x \cdot \rho_m \cdot 1000}{\tau \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100},$$

де x – вихід полімеру, г; ρ_m – густина мономеру при початковій температурі полімеризації, г/мл; τ – час реакції, який відповідає виходу мономеру, хв.; M_m – молекулярна маса мономеру.

Концентрацію ініціатора розраховують за формулою, моль/л:

$$[I] = \frac{G_i \cdot 1000}{V \cdot M_i},$$

де G_i – наважка ініціатора, г; V – об'єм стирену в реакційній суміші, мл; M_i – молекулярна маса ініціатора.

Таблиця 2.3. Результати експериментів по полімеризації стирену

Наважка, г		Концентрація ініціатора [I], моль/л	Час полімеризації τ , хв	n_D^{20}	Вихід полімеру x	
Стирен	Ініціатор				г	%

Написати схеми всіх елементарних стадій полімеризації: ініціювання, росту, обриву ланцюга, всі можливі реакції передачі ланцюга.

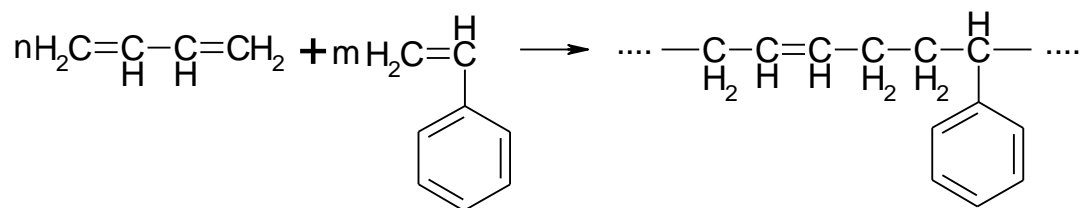
МОДУЛЬ 3

РАДИКАЛЬНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

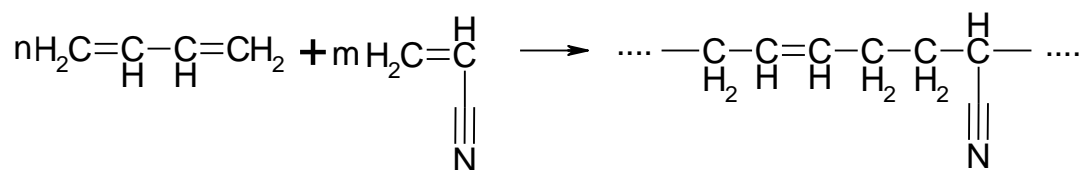
Основні теоретичні відомості

Останнім часом інтенсивного розвитку набула радикальна кополімеризація – процес сумісної полімеризації двох чи більшої кількості мономерів з утворенням спільного ланцюга, в якому мономерні ланки з'єднані між собою в різній послідовності залежно від їх активності та концентрації, а також способу полімеризації. Радикальну кополімеризацію зазвичай ініціюють тими ж методами, що і радикальну гомополімеризацією, та її елементарні стадії протікають за тими ж механізмами.

Кополімеризація дає можливість поєднувати в одному матеріалі властивості різних гомополімерів, змінюючи їх в необхідному напрямку. Наприклад, відомо, що гума, виготовлена на основі полібутадієнового каучуку, має відносно низьку міцність при розтягуванні і стиранні. Для того, щоб підвищити стійкість гуми до стирання, бутадієн кополімеризують зі стиреном і в результаті добувають бутадієн-стиреновий каучук:



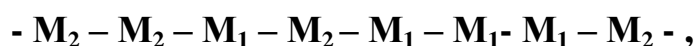
Кополімеризацією бутадієну з акрилонітрилом добувають бутадієн-нітрильний каучук, що характеризується масло- та бензостійкістю:



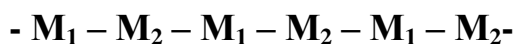
Для того, щоб хімічно стійкі, термостійкі поліакрилонітрильні волокна краще фарбувались, акрилонітрил кополімеризують з амінами, зокрема з вінілпіридином.

При бінарній кополімеризації, коли полімеризується одночасно два мономери M_1 і M_2 , можуть утворитися ланцюги з різними варіантами з'єднання їх ланок між собою.

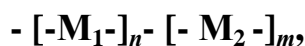
Кополімер, в якому послідовність ланок випадкова називають статистичним:



у випадку строгого чергування ланок – регулярним або альтернантним:

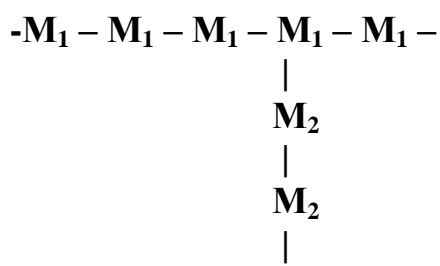


Кополімер, макромолекули якого містять довгі гомополімерні послідовності – блоки, з'єднані між собою, називається блок-кополімером:

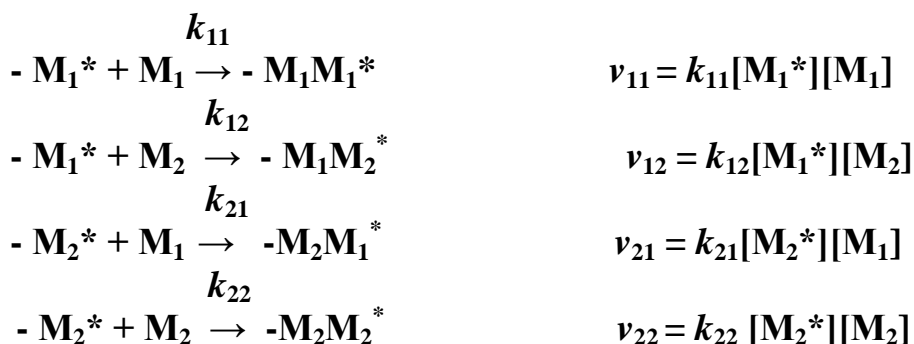


де n і m – число мономерних ланок відповідно M_1 і M_2 в блоках.

Якщо в кополімері до головного ланцюга одного гомополімеру прищені бокові ланцюги другого полімеру, то він – прищеплений:



При бінарній кополімеризації можливі чотири варіанти елементарних реакцій росту і відповідних їх швидкостей:



Оскільки вихідні мономері характеризуються різною реакційною активністю, то й константи швидкостей росту ланцюга (k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22}) теж будуть відрізнятися. Відносну активність мономерів та радикалів характеризують константами кополімеризації r_1 та r_2 :

$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Константи кополімеризації деяких мономерів наведені в додатку В.

Найпростішим рівнянням, яке описує склад кополімеру, є рівняння Валла:

$$\mathbf{n} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{x},$$

де \mathbf{x} – кількісне співвідношення мономерів в реакційному середовищі $[\mathbf{M}_1]:[\mathbf{M}_2]$; $\mathbf{r} = k_1/k_2$ – відносні швидкості приєднання мономерів \mathbf{M}_1 та \mathbf{M}_2 до ланцюга, який росте; $\mathbf{n} = \mathbf{a}/\mathbf{b}$ – мольне співвідношення мономерів у кополімері.

При дотриманні умов квазістаціонарності процесу і при малих конверсіях мономерів (менше 5 %) склад кополімеру визначається рівнянням Майо–Льюїса:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])},$$

де m_1 , m_2 – мольні концентрації ланок мономерів \mathbf{M}_1 і \mathbf{M}_2 в макромолекулах кополімеру; $[\mathbf{M}_1]$, $[\mathbf{M}_2]$ – мольні концентрації мономерів у початковій реакційній суміші.

Відносні константи кополімеризації можуть мати значення від нуля до величин більше одиниці. Чим більша константа r_1 , тим активніше мономер \mathbf{M}_1 приєднується до ланки свого радикала в ланцюзі, що росте – \mathbf{M}_1^* порівняно з \mathbf{M}_2 . Те ж стосується константи r_2 відносно мономеру \mathbf{M}_2 .

Якщо $r_1 = r_2 = 1$, то така кополімеризація називається ідеальною, або азеотропною. В цьому випадку всі можливі реакції росту ланцюга рівноімовірні. Утворений кополімер має такий самий склад, як і мономерна суміш. Але характер розміщення мономерних ланок в кополімері випадковий, тобто утворюються статистичні кополімери.

Якщо $r_1 = r_2 = 0$, то така кополімеризація називається альтернантною; обидва мономер не здатні окремо до гомополімеризації. Не залежно від складу мономерної суміші, макрорадикал приєднує лише чужий мономер. Ланки строго чергуються в ланцюзі кополімера, утворюються альтернантні кополімери, склад яких не залежить від концентрації мономерів, і співвідношення $[m_1]/[m_2]$ завжди дорівнює одиниці. При вичерпанні одного з мономерів процес кополімеризації припиняється.

Більшість систем знаходяться між граничними випадками ідеальної ($r_1 = r_2 = 1$) та альтернантної ($r_1 = r_2 = 0$) кополімеризації.

Якщо $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, то мономер M_1 активніше приєднується до ланцюга кополімеру, ніж мономер M_2 . Кополімер в цьому випадку збагачений на мономерні ланки першого мономера.

Якщо $r_1 < 1$ та $r_2 > 1$, то мономер M_2 активніше приєднується до зростаючого ланцюга кополімеру, ніж мономер M_1 . Кополімер в цьому випадку збагачений на мономерні ланки другого мономера.

При $r_1 < 1$ та $r_2 < 1$ макрорадикали приєднують переважно чужу мономерну ланку, перехрестні реакції мають перевагу над реакціями гомополімеризації.

Якщо $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, то відбувається роздільна гомополімеризація кожного з мономерів в реакційній суміші.

Усе описане вище, відноситься до стаціонарної кінетики радикальної кополімеризації при початкових стадіях конверсії (5–10 %), коли концентрації мономерів близькі до початкових. У всіх випадках кополімеризації, крім ідеальної, склад кополімеру відрізняється від складу

мономерної суміші, і в системі з конверсією накопичується менш активний мономер, що призводить до зміни умов процесу.

Чим вища конверсія мономерів, тим більше середній склад кополімеру буде відповідати початковій суміші мономерів. Практично при глибоких конверсіях кополімеризації мономерів різної активності кінцевий продукт являє собою суміш кополімеру, збагаченого більш активним мономером та гомополімеру менш активного мономера.

Для кількісної характеристики реакційної здатності мономерів у радикальній кополімеризації широко застосовується метод Алфрея-Прайса, який пов'язує константи кополімеризації з будовою мономера (так звана схема $Q - e$). За даним методом константу швидкості приєднання радикалу i до мономера j розраховують за формулою:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j),$$

де P і Q – параметри, які характеризують «загальну» реакційну здатність радикала та мономера, e – параметр, який характеризує полярні властивості (при цьому мономеру та відповідному радикалу відповідає однакове значення e). Тоді константи кополімеризації набувають вигляду:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \\ r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \end{aligned}$$

За допомогою цієї схеми вдалось оцінити реакційну здатність мономерів та роль полярних факторів для більшості пар комономерів. За стандартний мономер був прийнятий стирен зі значеннями $Q = 1,0$ та $e = 0,8$. При кополімеризації стирена з іншими мономерами останні були охарактеризовані своїми значеннями, що дало можливість передбачити поведінку цих мономерів у реакціях кополімеризації з іншими

мономерами, для яких так само були встановлені значення Q та e . І хоча схема поки що не має теоретичного обґрунтування, з практичної точки зору вона виявилась дуже корисною. Значення Q та e для більшості мономерів зібрані у довідниковій літературі.

Контрольні запитання

1. Які фактори впливають на склад кополімерів при радикальній кополімеризації?
2. При яких значеннях констант кополімеризації можна отримати альтернантний кополімер?
3. Яким буде розподіл ланцюгів в кополімері, якщо $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$?
4. Як впливають константи кополімеризації на залежність складу кополімеру від складу вихідної мономерної суміші?
5. Що характеризує параметр неоднорідності кополімеру та які значення він може приймати?
6. Як впливає будова мономерів на константи кополімеризації та які параметри враховують цей вплив?
7. Чим пояснюється зміна складу кополімеру зі збільшенням степені конверсії при кополімеризації?
8. Яка структура кополімеру, що утворюється при радикальній кополімеризації еквімолярної суміші стирену (А) та вінілацетату (Б), якщо $r_A = 55$, $r_B = 0,01$:

1) АААБАААА

3) АБАБАБАБ

2) БББАБББ

4) ААААББББ

Напишіть відповідну схему кополімеризації.

9. Визначте співвідношення стаціонарних концентрацій макрорадикалів стирену $[\sim M_1^{\cdot}]$ та акрилонітрилу $[\sim M_2^{\cdot}]$, що утворилися при кополімеризації відповідних мономерів, взятих у масовому співвідношенні

75:25, якщо константи їх кополімеризації $r_1=0,4$ і $r_2=0,05$, а константи гомополімеризації $k_{11}=145$, $k_{22}=1960$. До якого типу кополімеризації можна віднести наведені величини констант r_1 і r_2 ?

10. Якої структури утвориться кополімер при кополімеризації еквімолярної суміші мономерів А та Б, якщо:

а) $r_A = 0,05$, $r_B = 0$; б) $r_A = 0$, $r_B = 0$.

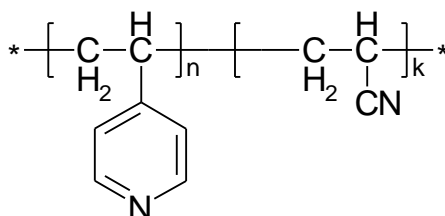
11. Визначте константи кополімеризації акрилонітрилу (АН) з 2-метил-5-вінілпіридином методом Майо–Льюїса. Склади пономерної суміші та кополімеру були наступні: мольна частка АН у вихідній суміші, % мол. – 0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 0,90; мольна частка АН в кополімері, % мол. – 0,1; 0,2; 0,25; 0,46; 0,70.

12. На основі значень Q та e розрахуйте значення r_1 та r_2 для системи акрилонітрил – п-метилстирен: $Q_1 = 0,6$; $Q_2 = 1,22$; $e_1 = 1,20$; $e_2 = 0,98$.

13. Знаючи константи кополімеризації 2-метилстирену з метилметакрилатом при 60 °С ($r_1 = 0,14$ та $r_2 = 0,50$), та враховуючи, що $Q_1 = 0,98$ та $e_1 = - 1,27$, розрахуйте параметри Q_2 та e_2 для другого мономеру.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Радикальна кополімеризація 4-вінілпіридину і акрилонітрилу



Мета роботи: синтезувати кополімер з 4-вінілпіридину і акрилонітрилу в присутності ініціатора азоізобутиронітрилу і визначити його практичний вихід у відсотках.

Обладнання та матеріали: акрилонітрил (АН), 4-вінілпіридин (ВП), азоізобутиронітрил (АІБН), диметилформамід (ДМФА), тетрагідрофуран (ТГФ), хлороформ, н-гексан, реактор ємністю 50 мл, водяна баня, зворотній холодильник, електромагнітна мішалка, ваги.

Методика роботи

В реактор ємністю 50 мл, обладнаний зворотним холодильником, механічною мішалкою, водяною банею та електроплиткою, завантажити 6,3 мл розчину акрилонітрилу (3,8 мл АН і 2,5 мл ТГФ) і 3,8 мл розчину ВП (1,25 мл ВП та 2,5 мл ТГФ), що відповідає співвідношенню мономерів $[АН]:[ВП] = 5:1$. Потім у реакційну масу додати 0,03 г ініціатора АІБН, що відповідає співвідношенню $[АІБН]:[М]_{ар} = 1,02 \cdot 10^{-3}$.

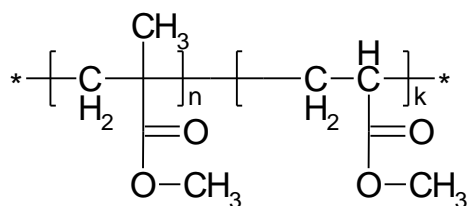
Кополімеризацію АН і ВП проводять впродовж 3 годин при температурі 60 ± 5 °С при постійному перемішуванні.

Одержаний кополімер спочатку розчинити у хлороформі, а потім висадити у н-гексан (розчин: осаджувач = 1:10). Кополімер АН та ВП профільтрувати і висушити у вакуумному ексікаторі протягом 24 годин при кімнатній температурі.

Зважити висушений кополімер та розрахувати практичний вихід у відсотках.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Одержання кополімеру метилметакрилату з метилакрилатом суспензійним методом



Мета роботи: синтезувати кополімер метилметакрилату з метилакрилатом суспензійним методом з використанням розчину крохмалю і визначити його практичний вихід у відсотках.

Обладнання та матеріали: метилметакрилат – 90 г; метилакрилат – 10 г; пероксид бензоїлу (ініціатор) – 1,5 г; дибутилфталат (пластифікатор) – 5 г; крохмаль розчинний – 2 г; дистильована вода – 200 мл, склянка ємністю 250 мл, трьох- горла колбу місткістю 0,5 л, зворотний холодильник, термометр, електромагнітна мішалка, ваги.

Методика роботи

Розчинити пероксид бензоїлу у суміші мономерів, потім додати дибутилфталат. У стакані при нагріванні розчинити у 200 мл дистильованої води крохмаль. Після охолодження крохмальний розчин влити в трьохгорлу колбу, оснащену мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником і термометром. Увімкнути мішалку і, енергійно перемішуючи, додати у колбу підготовлену суміш мономерів. Після 10 хв перемішування визначити рН суміші. Якщо $\text{pH} < 7$, то додаванням невеликої кількості 20 %-го розчину лугу його довести до 7. Потім пустити воду в холодильник і повільно нагрівати колбу на водяній бані до 74–76 °С при енергійному перемішуванні протягом 1,5–2 годин. Після цього при температурі 80 °С продовжувати полімеризацію ще 2 години.

Після закінчення полімеризації кополімер перенести на лійку Бюхнера. Осад кілька разів промити водою до повного видалення крохмалю. Це визначають за припиненням фарбування промивних вод розчином йоду в синій колір. Промитий кополімер висушити при температурі 55–60 °С і визначити його практичний вихід у відсотках.

МОДУЛЬ 4

ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Основні теоретичні відомості

Йонна полімеризація, на відміну від радикальної полімеризації, яка відбувається шляхом передачі по ланцюгу неспареного електрону, протікає з утворенням йону карбонія з наступною передачею по ланцюгу позитивного чи негативного заряду (катіонна та аніонна полімеризації відповідно).

Залежно від будови мономерів можуть вступати в реакції або радикальної або йонної полімеризації. Як видно з даних, представлених в табл. 3.1, всі мономерів можна розділити на:

- мономерів, що полімеризуються лише за одним механізмом, незалежно від умов проведення процесу;
- мономерів, що полімеризуються за різними механізмами залежно від умов здійснення процесу;
- мономерів, які взагалі не здатні до полімеризації за цими механізмами.

Таблиця 3.1. Вплив будови мономера на його здатність до полімеризації за радикальним або йонним механізмом

Не полімеризується	Лише радикальна полімеризація	Лише йонна полімеризація	І йонна і радикальна полімеризації
малеїновий ангідрид	етен	пропілен	стирен
	хлористий вініл	ізобутилен	бутадієн-1,3
тетрахлоретен	вінілові естери	Вінілові етери	
	акролеїни	α - метилстирен	N-вінілкарбазол

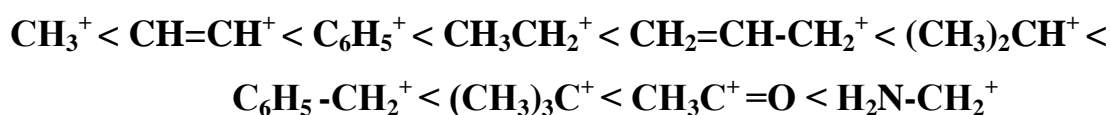
Катіонна полімеризація

За катіонним механізмом полімеризуються вінілові та дивінілові мономери, які містять електродонорні замісники біля подвійного зв'язку, наприклад, ізобутилен, стирен, α -метилстирен, ізопрен, вініловіалкілові етери та інші. Зі зростанням електропозитивності замісника здатність вінілових мономерів вступати в катіонну полімеризацію зростає.

Активними центрами катіонної полімеризації вінілових мономерів є реакційноздатні частинки тривалентного вуглецю – карбкатіони. Існує два типи органічних катіонів, що мають позитивний заряд на атомі вуглецю: це тривалентні карбкатіони та формально п'ятивалентні онієві катіони.

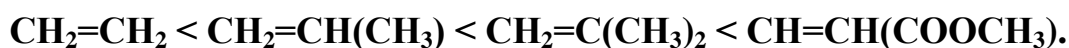
Приєднання протона (катіонів) до подвійного зв'язку є першою стадією катіонної полімеризації вінілових мономерів – ініціювання.

Стабільність карбкатіонів добре характеризується енергією дисоціації C–H відповідних сполук. За енергіями дисоціації можна скласти ряд збільшення стабільності карбкатіонів:



Катіонна полімеризація ініціюється сильними кислотами і з погляду кислотно-основної взаємодії активність мономера залежить від його основності. Основність (нуклеофільність) вінілових мономерів можна оцінити π -електронною густиною подвійного зв'язку на β -вуглецевому атомі мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$.

Активність мономерів у катіонній полімеризації зростає в ряду:



Однак, вінілацетат згідно з рядом активності мономерів має бути активнішим за ізобутилен, але насправді він взагалі нездатний до катіонної полімеризації. Це пов'язано з тим, що цей мономер, крім подвійного зв'язку, має ще один центр основності – карбонільний кисень і при взаємодії з ініціаторами – кислотами ця карбонільна група вінілацетату утворює міцні комплекси, які не здатні викликати катіонну полімеризацію.

Ініціаторами катіонної полімеризації є донори протонів:

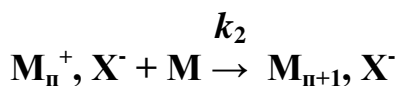
протонні кислоти: HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH ;

кислоти Льюїса: BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlBr_3 , ZnCl_2 ;

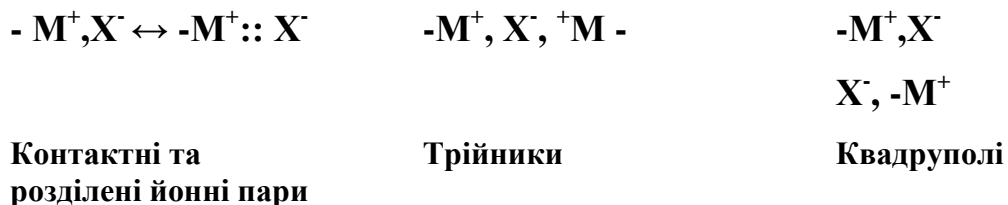
карбокатионні солі: R^+BF_4^- , R^+SbF_6^- , $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$,

Ініціювати катіонну полімеризацію може також J_2 .

Реакції росту в катіонній полімеризації відбуваються зі значно більшою швидкістю, ніж інші реакції, до яких здатні катіонні активні центри. Катіонні активні центри характеризуються винятково високою реакційною здатністю сполук, що містять карбокатион, а звідси й винятково малим часом їх існування.



Зростання макроїона – процес, який можна регулювати, бо він залежить від природи йонної пари. Катіонні активні центри можуть існувати як у вигляді вільних йонів, так і у вигляді йонних агломератів:

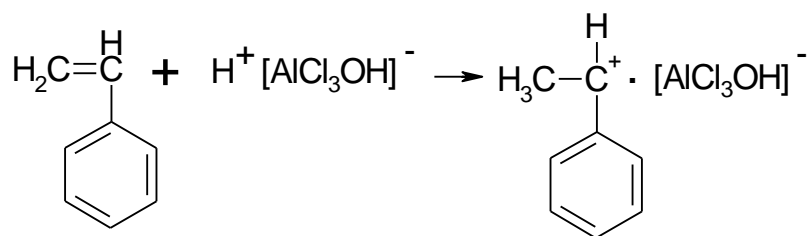
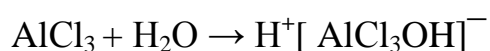


Константа швидкості росту ланцюга залежить від концентрації і сольватуючої здатності всіх компонентів системи (мономеру, розчинника, ініціатора).

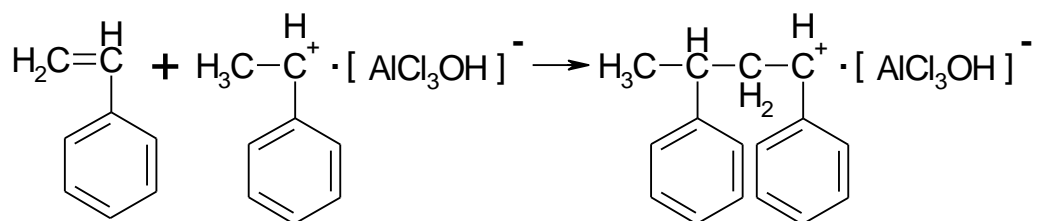
Як правило, катіонну полімеризацію проводять в неполярних розчинниках. Тому аніон каталізатора не віддаляється від зростаючого макрокатіона на значну відстань і помітно впливає на реакції обриву і росту ланцюга.

Схематично загальний механізм катіонної полімеризації при використанні як ініціатора AlCl_3 та співкатализатора H_2O можна зобразити, на прикладі полімеризації стирену, так:

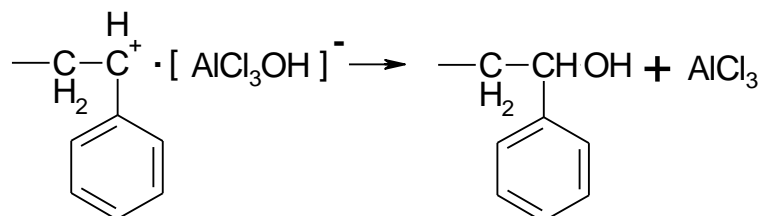
- ініціювання:



- зростання ланцюга:



- обрив ланцюга на прикладі захоплення фрагмента протийона:



Концентрація активних центрів при катіонній полімеризації вінілових мономерів мала ($\sim 10^{-6}$ моль/л). Внаслідок того, що зростаючі макрокатіони мають однаковий заряд, вони взаємно відштовхуються. Тому

обрив макрокатіона шляхом рекомбінації, як при радикальній полімеризації, неможливий.

Реакції обмеження росту ланцюга відіграють значно важливішу роль у катіонній полімеризації, ніж в аніонній. Зростаючий ланцюг може обриватися за такими схемами:

реакція I – захоплення фрагмента протийона;

реакція II – захоплення всього протийона з переходом йонного зв'язку у ковалентний (лише при ініціюванні протонними кислотами та йодом);

реакція III – передача ланцюга на мономер;

реакція IV – передача протона на ініціатор.

Усі наведені реакції зменшують молекулярну масу полімерів.

В йонній полімеризації неполярних мономерів велику роль відіграє полярність розчинника. Порядок реакції за мономером в сумарній швидкості катіонної полімеризації стирену:

$$v=k[I][M]^m,$$

де k – сумарна (ефективна) константа полімеризації.

Швидкість полімеризації під дією $\text{H}[\text{SnCl}_4\text{OH}]$ змінюється залежно від полярності розчинника. Так, у неполярному CCl_4 ініціатор сольватується двома молекулами стирену і швидкість ініціювання має другий порядок за мономером:

$$v=k_1[I][M]^2,$$

а сумарний порядок ініціювання і росту – 3. Більш полярний тетрахлоретан зменшує порядок за стиреном до 2, в сильнополярному розчиннику

нітробензені мономер уже не здатний сольватувати ініціатор, ініціювання не залежить від концентрації мономеру

$$v = k_1[I]$$

і порядок перший у сумарній швидкості процесу пов'язаний лише з реакцією росту.

Від'ємне значення енергії активації свідчить про збільшення швидкості катіонної полімеризації при зниженні температури.

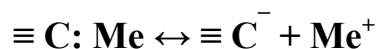
Збільшення сольватуючої здатності розчинника веде до підвищення швидкості катіонної полімеризації і ступеня полімеризації внаслідок розділення йонної пари. Цей факт зумовлює підвищення швидкості ініціювання і сповільнення реакцій обриву ланцюга.

Аніонна полімеризація

За аніонним механізмом полімеризуються мономери, які мають електроакцепторні замісники, що підвищують електрофільність активного центру – карбаніону. Це бутадієн, ізопрен, стирен, акрилонітрил, акрилати і метакрилати.

Карбаніони – заряджені частинки, які містять атом вуглецю з неподіленою парою електронів. Цей атом з'єднується з іншими атомами трьома σ -зв'язками або σ - та π -зв'язками. Біля негативно зарядженого атома вуглецю замісники можуть бути розташовані як в одній площині, так і в кутах тригранної піраміди, вершиною якої є йон C^- . При відсутності стеричних перешкод алкілзаміщені карбаніони мають пірамідальну структуру і заряджений атом вуглецю знаходиться в sp^3 -гібридизованому стані.

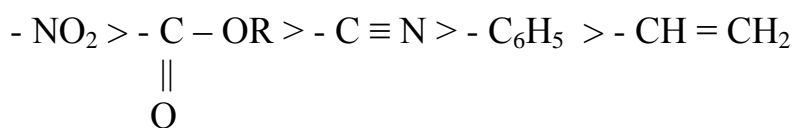
Найпоширеніші сполуки, до складу яких входять карбаніони, – металоорганічні, які є ініціаторами аніонної полімеризації. Ці сполуки здатні дисоціювати в розчинах за зв'язком $\text{C} - \text{Me}$, утворюючи карбаніон:



Дисоціація металоорганічних сполук тим більша, чим більш делокалізований заряд на карбаніоні й чим менший потенціал йонізації металу. Природа розчинника також відіграє важливу роль: чим більша здатність до сольватації йонів та чим більша діелектрична проникність, тим більша константа дисоціації.

Донорні замісники у мономерах, наприклад алкільні групи, зменшують стабільність карбаніонів.

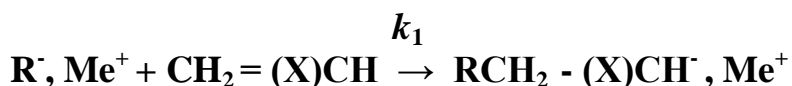
Акцепторні ж замісники стабілізують карбаніони і складають такий ряд:



Чим стабільніший карбаніон, тим активніший відповідний йому мономер у аніонній полімеризації.

Ініціаторами аніонної полімеризації можуть бути також лужні й лужноземельні метали та їх металоорганічні похідні – металалкіли, металарили, алкоксиди та амідри.

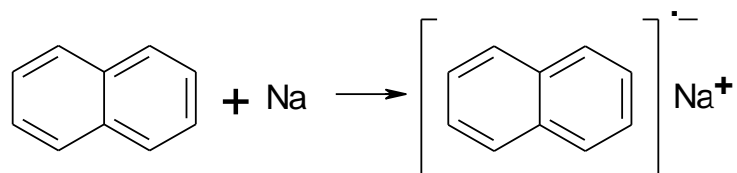
Реакцію ініціювання аніонної полімеризації слід розглядати як кислотно-основну взаємодію: ініціатор – основа (донор), а мономер – C-H -кислота (акцептор):



Таке ініціювання реалізується при приєднанні до мономера похідних лужних і лужноземельних металів.

Другим варіантом ініціювання аніонної полімеризації є одноелектронний перенос. Цей процес спочатку реалізували взаємодією

лужних металів з мономером. Оскільки це було незручно (процес гетерогенний), з часом почали використовувати розчинні комплекси лужних металів з конденсованими ароматичними вуглеводнями, наприклад натрій-нафтален:



При взаємодії натрій-нафталену з мономером аніон-радикал віддає мономеру один електрон, перетворюючи його на аніон-радикал, а сам перетворюється на нейтральну молекулу нафталену.

Аніон-радикали мономеру миттєво рекомбінують, утворюючи біаніони:



Утворюється димер з двома активними центрами і ланцюг починає одночасно рости з двох кінців.

Незалежно від способу ініціювання, подальший хід полімеризації – реакція зростання – для багатьох вінілових мономерів проходить безобривно з утворенням «живих» полімерів.

Однією з головних ознак йонної полімеризації, як вже вказувалося, є висока чутливість до полярності розчинника. Навіть за наявності незначної його добавки може повністю змінитися як кінетика полімеризації, так і структура утвореного полімеру.

Аніонна полімеризація неполярних мономерів. При аніонній полімеризації неполярних мономерів – бутадієну, ізопрену та стирену – у неполярних вуглеводневих розчинниках, таких як гексан, бензен, толуен, найчастіше використовують розчинні в них літійорганічні ініціатори, які є досить стабільними у вигляді 10–20 % розчинів. Завдяки дуже малому

радіусу катіона літію його здатність до утворення донорно-акцепторних комплексів (кислотність) найбільша серед лужних металів. Полімеризацію таких систем зазвичай проводять при температурах від 0 до 50 °С при концентраціях мономеру 2–4 моль/л та ініціатора 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Активні центри аніонної полімеризації існують у вигляді йонних пар і швидкість полімеризації мала.

Відносно повільне ініціювання впливає на ММР полімеру, оскільки ріст ланцюгів починається в різний час: якщо перші з них виростають в умовах великої концентрації мономеру, то останні – при його дефіциті.

Для одержання монодисперсних полімерів що є суттєвою перевагою аніонної полімеризації використовують метод «посіву» мономера на «живі» ланцюги, тобто коли одержують окремо активні центри у вигляді олігомерів (пента – декамерів). При взаємодії таких олігомерів з мономером, минаючи стадію ініціювання, одразу починається ріст ланцюгів. В такому випадку швидкість полімеризації стаціонарна і відповідає рівнянню:

$$v_2 = k_2 \sqrt{K^{11}} [M] \sqrt{\frac{[I]}{2}}$$

де K^{11} – константа дисоціації димерних активних центрів.

Ступінь асоціації LiR залежить від природи радикала та розчинника. У вуглеводневих розчинниках ці сполуки з нормальними алкілами завжди гексамерні, в ізоалкілах – тетрамерні.

Слід мати на увазі, що порядки реакцій ініціювання та росту залежать від концентрації ініціатора та мономеру. При концентраціях, близьких до рівноважних, що відповідають константам K^1 та K^{11} , ці порядки будуть збільшуватися наближаючись до 1.

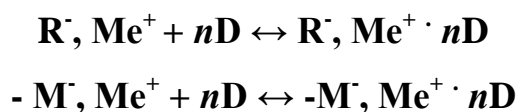
Одержати монодисперсні полімери з точно заданою молекулярною масою можна тільки за умови $k_1 \gg k_2$, користуючись простою залежністю:

$$M_n = [M]/[I]mx,$$

де m – молекулярна маса мономеру, x – ступінь його конверсії.

Найактивнішим ініціатором аніонної полімеризації неполярних мономерів у неполярних розчинниках є *втор*-бутиллітій, потім *n*-бутил та *трет*-бутиллітій.

При аніонній полімеризації неполярних мономерів у неполярних середовищах з незначною добавкою електродонорних речовин (етери, ацеталі) останні взаємодіють лише з металоорганічними сполуками. Тому ці добавки основ Льюїса сильно впливають на кінетику полімеризації в таких системах, утворюючи комплекси або з ініціаторами, або активними центрами:



n – зазвичай дорівнює 1–2.

Таке комплексоутворення збільшує активність металоорганічних сполук і тим самим прискорює як ініціювання, так і ріст полімерних ланцюгів. Перехід електронодонора на вакантну орбіталь катіона металу, як і на утворену орбіталь комплексу, призводить до послаблення зв'язку C–Me і збільшення реакційної здатності сполуки.

Особливістю аніонної полімеризації неполярних мономерів у присутності полярних розчинників є їх розпад під впливом металоорганічних сполук. Так навіть такий стабільний розчинник як ТГФ розпадається під впливом літієорганічних сполук на 50 % за 30 хв. Тому полімеризацію неполярних мономерів у середовищі полярних розчинників проводять при низьких температурах, коли реакція розпаду розчинника відбувається повільно. У той же час ТГФ досить стабільний до металоорганічних сполук інших лужних металів.

Ще однією особливістю аніонної полімеризації неполярних мономерів у присутності полярних розчинників є дисоціація йонних пар на вільні йони.

Класичним прикладом є полімеризація стирену, ініційована нафтален-натрієм у тетрагідрофурані. При додаванні зеленого розчину нафтален-натрію в тетрагідрофурані до стирену (за відсутності вологи і кисню) миттєво утворюється яскраво-червоний розчин відповідного біаніона, що є свідченням дуже високої швидкості полімеризації. Оскільки полімеризація відбувається на двох кінцях, то, на відміну від кислотно-основної схеми, ініціювання у виразі для ступеня полімеризації з'являється коефіцієнт 2:

$$P_n = \frac{2[M]}{[I]} \chi$$

Аніонна полімеризація полярних мономерів. Полярні мономери, здатні до аніонної полімеризації, містять апротонні замісники. Серед найважливіших мономерів цього типу практичне застосування мають: акрилонітрил, акрилати і метакрилати.

Полярні замісники значно впливають на атом водню, підвищуючи його кислотність, а це призводить до значного зростання побічних реакцій. Продукти цих реакцій характеризуються істотно нижчою активністю у порівнянні з початковим ініціатором і навіть можуть бути зовсім нездатними ініціювати полімеризацію, як, наприклад, при ініціюванні бутиллітієм полімеризації метилметакрилату його значна частина перетворюється у неактивний метилат літію.

Незважаючи на численні побічні реакції при ініціюванні полімеризації полярних мономерів, їхні зростаючі ланцюги в більшості випадків «живі».

Полярні мономери значно активніші за неполярні не тільки за рахунок більшої стабілізації карбаніона, але й за рахунок середовища, яке

вони створюють як полярні сольватуючі розчинники. У полярних розчинниках йонні пари дисоціюють до вільних йонів. Полімеризація на вільних йонах проходить у 1000 разів швидше, ніж на йонних парах. Тому аніонну полімеризацію полярних мономерів проводять при низьких температурах (-50 – -80 °C), що забезпечує утворення високомолекулярних полімерів при великій швидкості й високому ступені перетворення. Ініціювання хоча і швидке, але його ефективність не перевищує 0,1 внаслідок указаних вище побічних реакцій.

«Живі полімери»: синтез блок-кополімерів і кополімерів. «Живі полімери» за умов їх окремого синтезу та наступного внесення в мономер дають можливість синтезувати монодисперсні олігомери і полімери. Наприклад, здійснено промисловий синтез полістиролу з полідисперсністю $M_w/M_n = 1,01$, але найбільше значення «живі» полімери мають для синтезу блок-кополімерів.

Найпростіший спосіб такого синтезу полягає в тому, що «живий» полімер з мономеру **A** вводять у реактор з мономером **B** і з кінця блоку **A** починає рости блок **B**. За умови виключення обриву або передачі ланцюга одержаний продукт не буде містити гомополімерів. Довжину блоків легко регулювати додаванням у реактор потрібної кількості мономерів **A** і **B**. Якщо використати «живий» полімер з двома активними кінцями, можна одержати потрібний блок-кополімер типу **A–B–A**.

«Живий» полі-**A** не ініціює полімеризацію будь-якого мономеру **B**. Так, живий полістирен ініціює полімеризацію метилметакрилату, але живий поліметилметакрилат не полімеризує стирену. При використанні «живих» полімерів **A** і **B**, які однаково ініціюють полімеризацію відповідних мономерів, то можна одержати ряд ізомерних блок-кополімерів типів: **A–AB–B** або **A–AB–BA–AB–B**.

«Живі» полімери використовуються також для одержання зшитих і прищеплених блок-кополімерів.

Контрольні запитання

1. Вкажіть основні відмінності між йонною та радикальною полімеризаціями.

2. Розташуйте металоорганічні сполуки CH_3K , CH_3Rb , CH_3Li , CH_3Na в порядку збільшення їх активності в полярних та неполярних середовищах. Відповідь обґрунтуйте.

3. Виконання яких умов є необхідним та достатнім для отримання йонною полімеризацією полімеру з вузьким молекулярно-масовим розподілом:

1) $k_1 \gg k_2$, $k_3=0$, $k_4=0$	3) гомогенність реакційного середовища, $k_4=0$
2) $k_2 \gg k_1$, $k_3=0$, $k_4=0$	4) гомогенність реакційного середовища, $k_2 \gg k_1$, $k_4=0$

де k_1 k_2 k_3 k_4 – константи швидкостей ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга відповідно.

4. В яких умовах проведення полімеризації 2-метилпропену вода є співкаталізатором:

1) в емульсії при ініціюванні персульфатом калію	3) в розчині при ініціюванні пероксидом бензоїлу
2) при ініціюванні бутиллітієм	4) при ініціюванні фторидом бору

Які ще речовини можуть виступати в ролі співкаталізаторів полімеризації. Напишіть всі елементарні стадії полімеризації 2-метилпропену з визначеною парою ініціатор–співкаталізатор.

5. Що таке «живі» ланцюги? Як вони утворюються? Яке їх практичне застосування ?

6. Напишіть постадійно рівняння катіонної полімеризації:

- ізобутилену в присутності концентрованої сірчаної кислоти;

- α -метилстирену в присутності каталізатора трифториду бору і співкаталізатора води в нітробензені;

- формальдегіду в присутності каталізатора трифториду бору і співкаталізатора води.

7. Напишіть постадійно рівняння аніонної полімеризації:

- бутадієну в присутності бутиллітію в середовищі хлористого метилу;

- стирену в присутності амідю калію в середовищі аміаку;

- акрилонітрилу в присутності бутиллітію в бензені;

- ізопрену в присутності каталізатора натрій-нафталенового комплексу в тетрагідрофурані.

8. Визначте середньочислову молекулярну масу полібутадієну, який був отриманий в присутності натрій-нафталенового комплексу в ТГФ, якщо початкова концентрація мономеру 3 моль/л , концентрація ініціатору $0,015 \text{ моль/л}$, реакцію зупинили після 80 % перетворення мономеру. Напишіть всі елементарні стадії полімеризації бутадієну.

9. Використання якої з ініціюючих систем дозволяє отримати 1,4-цис-поліізопрен:

етилкалій в гептані

етиллітій в ТГФ

етилнатрій в гептані

етилнатрій в ТГФ

етилкалій в ТГФ

етиллітій в гептані

Напишіть всі елементарні стадії полімеризації ізопрену з використанням обраної ініціюючої системи.

10. Напишіть схему катіонної полімеризації стирену в присутності тетрафторборної кислоти. Розрахуйте середню молекулярну масу отриманого полістирену, якщо $n = 500$. Обґрунтуйте, як впливає на дану полімеризацію додавання аніліну.

11. Який об'єм $0,1\text{М}$ розчину натрій-нафталену в ТГФ слід додати до 100 мл 2М розчину стирену, щоб одержати полімер з $M_n = 20000$?

12. Скільки грамів бутил-літію, бутадієну (БД) і метилметакрилату (ММА) слід взяти для одержання 150 г блоккополімеру $\{\text{БД}\}_{60}\text{-}\{\text{ММА}\}_{100}$? Процес проходить у полярному розчиннику при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

13. Константи швидкості росту ланцюга при полімеризації стирену під дією системи Na-нафтален в бензені, діоксані, тетрагідрофурані та 1,2-диметоксиетані при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідно дорівнюють 2; 5; 550; 3800 л/моль·с. Обчисліть тривалість полімеризації в кожному розчиннику, якщо концентрація каталізатора дорівнює $3\cdot 10^{-3}\text{ М}$, ступінь конверсії 99 %. Полімеризація відбувається при «швидкому ініціюванні» без обриву ланцюга.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Катіонна полімеризація стирену

Мета роботи: провести катіонну полімеризацію стирену; визначити загальний вихід полімеру та написати схеми реакцій всіх елементарних стадій процесу.

Обладнання та матеріали: стирен, кислота трихлороцтова, дихлорметан, нітробензен, спирт етиловий, трьохгорлий реактор, крапельна лійка, мішалка, зворотний холодильник, термометр, склянка ємністю 100 мл, ваги.

Методика роботи

У трьохгорлий реактор з мішалкою, крапельною лійкою та холодильником вміщують 11 мл стирену і термостатують при температурі $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 20 хвилин.

У стаканчику на 100 мл зважують 5 г трихлороцтової кислоти і додають 10 мл дихлорметану та 5 мл нітробензену. Суміш в стаканчику добре перемішують скляною паличкою до повного розчинення

трихлороцтової кислоти. Далі цей розчин зі стаканчика переливають у крапельну лійку. Потім розчин (трихлороцтова кислота + дихлорметан + нітробензен) з крапельної лійки при перемішуванні дуже швидко виливають у трьохгорлий реактор, де знаходиться стирен.

Через 60 хвилин після введення каталізатора (кислота в обраному розчиннику) висаджують одержаний полімер у 100 *мл* етилового спирту, відфільтровують та сушать на повітрі до постійної ваги.

МОДУЛЬ 5

ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИЙ ПРОЦЕС СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

Основні теоретичні відомості

За визначенням ІЮПАК конденсаційна полімеризація – процес утворення полімеру при одночасній взаємодії всіх молекул реакційної системи. Також поліконденсацією можна назвати процес утворення полімерів з бі- та поліфункціональних мономерів, який супроводжується виділенням побічних продуктів реакції (води, спирту тощо). Елементний склад утворених під час поліконденсації полімерних ланок не співпадає з елементним складом вихідних мономерів.

Поліконденсація відбувається в результаті взаємодії функціональних груп мономерів. Для утворення полімерних молекул мономерні сполуки повинні мати не менше двох функціональних груп. При чому лінійні полімери можуть утворитися лише з біфункціональних мономерів. Усі функціональні мономери можна розділити на дві групи: власне мономері і комономері. Процес утворення полімеру з власне мономерів, які містять різні функціональні групи (тип А – В), називається *гомopolіконденсацією*, наприклад, аліфатичних і ароматичних гідроксокислот з утворенням поліестерів:



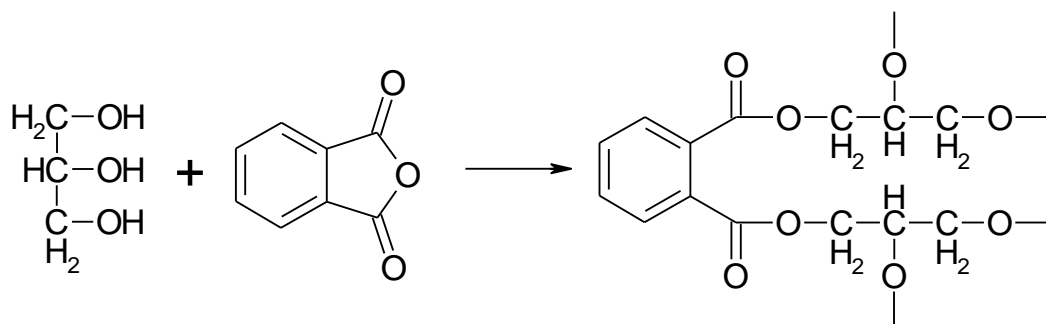
Комономері – біфункціональні сполуки, які утворюють полімер лише при взаємодії з функціональними групами іншого комономеру:



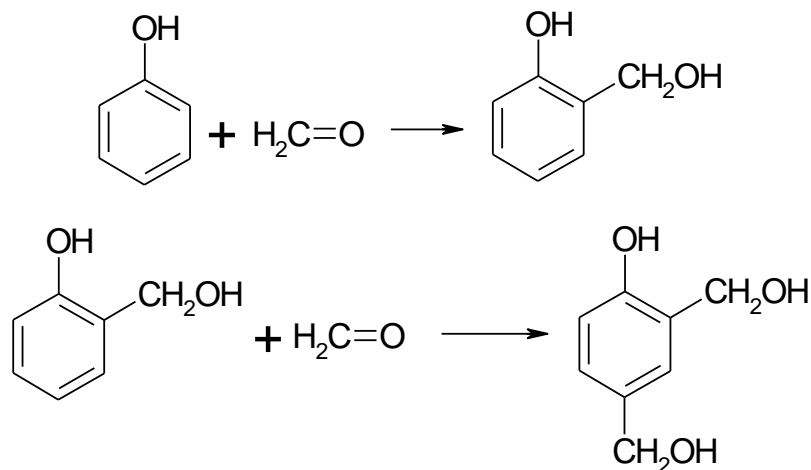
В останній реакції беруть участь два біфункціональні комомери і цей процес називається гетерополіконденсацією. Кожний комомер містить однакові функціональні групи (тип А – А). Прикладом такого процесу може бути поліконденсація двоатомних спиртів і дикарбонових кислот з утворенням поліестерів.

Найчастіше в практиці поліконденсаційного синтезу полімерів використовують мономер з групами: -ОН, -COOH, - NH₂, а також – N=C=O – група, при взаємодії з якою не виділяються низькомолекулярні продукти.

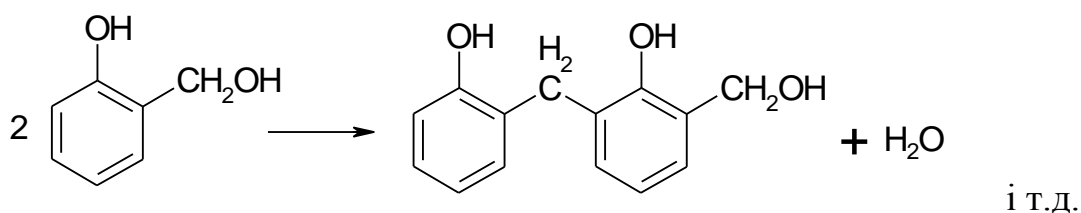
Поліконденсація мономерів з функціональністю більше двох призводить до розгалуження або до утворювання просторового полімеру, наприклад при взаємодії фталевого ангідриду з гліцерином:



В деяких випадках поліконденсації реакційноздатні групи в мономерах утворюються на стадії росту ланцюга. Наприклад, при взаємодії фенолу з формальдегідом утворюються метилполіфеноли:

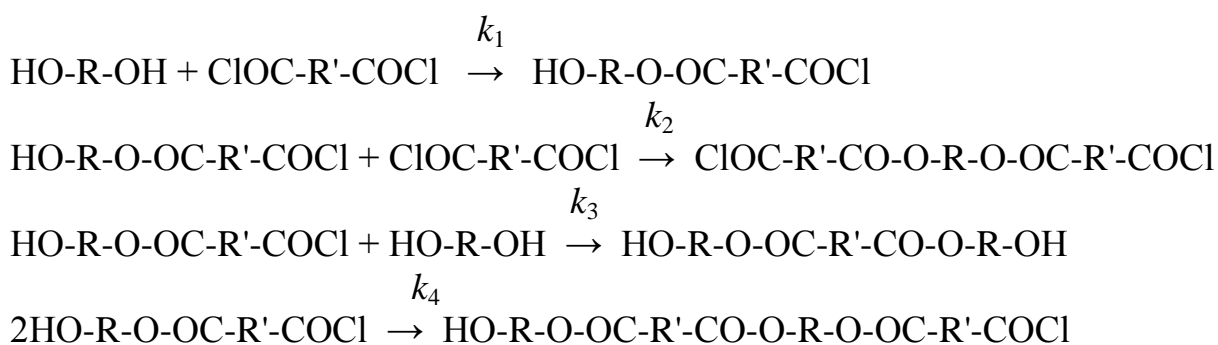


які, власне, і беруть участь у поліконденсації:



Реакційна здатність у процесі утворення полімерного ланцюга, згідно з принципом Флорі, не залежить від довжини ланцюга. Особливе значення цей принцип має для поліконденсаційних процесів, коли вже на початку реакції зникають молекули мономеру і побудова полімерного ланцюга відбувається за рахунок взаємодії олігомерів.

Швидкість поліконденсації біфункціональних мономерів залежить від швидкості чотирьох елементарних реакцій:



Якщо функціональні групи мономеру не впливають одна на іншу, як це буває, наприклад, в аліфатичних гліколях та хлорангідридах дикарбонових кислот, розділених кількома метиленовими групами, то $k_1 = k_2 = k_3 = k_4$ і принцип Флорі виконується вже на першій стадії процесу. У випадку, коли функціональні групи впливають одна на одну, наприклад, двоатомних фенолах та хлорангідридах ароматичних дикарбонових кислот, усі чотири константи будуть мати різне значення і співвідношення: $k_1/k_2 \neq k_3/k_4 \neq 1$. Таке співвідношення констант характеризує відносну реакційну здатність однієї функціональної групи порівняно з другою і зветься коефіцієнтом взаємозалежності.

При переході від мономерів із взаємозалежними функціональними групами до ди-, три- та тетрамерів коефіцієнт взаємозалежності наближається до одиниці і реакційна здатність функціональних груп зрівнюється настільки, що відповідає принципу Флорі.

Однак можливі відхилення від принципу Флорі як у бік збільшення, так і зменшення реакційної здатності кінцевих груп з ростом ланцюга. Причинами таких відхилень можуть бути:

- конфігураційні ефекти – зміна реакційної здатності кінцевої групи макромолекули під впливом просторової будови передостанніх ланок;
- конформаційні ефекти – зміна реакційної здатності кінцевої групи за рахунок зміни форми макромолекул (наприклад, при її скручуванні в поганому розчиннику);
- екранування кінцевих груп за рахунок асоціації макромолекул у розчині;
- зміна діелектричної проникності середовища за рахунок зникнення одного типу груп і появи інших.

Отже, при проведенні поліконденсації виконання принципу Флорі треба встановлювати в кожному конкретному випадку.

Як і полімеризація, процес поліконденсації може бути проведений при різних агрегатних та фазових станах реагентів. Практичне значення мають процеси поліконденсації: в блоці (розплаві), розчині, емульсії та на межі поділу фаз.

Поліконденсація в блоці (розплаві) найкраще вивчена і розповсюджена як у лабораторній, так і в промисловій практиці. В усіх випадках поліконденсація в розплаві ведеться при нагріванні еквімольної суміші мономерів при відсутності розчинника при температурі на 15–20 °С вище за температуру плавлення полімеру, що утворюється. Високотемпературна поліконденсація в розплаві в більшості випадків застосовується для рівноважних процесів. Для ступеня завершеності поліконденсації x існує така залежність:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k(1-x)^2 - k^1 x[z]$$

де k та k^1 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій відповідно; $[z]$ – концентрація низькомолекулярного побічного продукту.

З урахуванням рівняння Карозерса

$$P_n = \frac{1}{1-x}$$

попереднє рівняння буде мати вигляд:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = k \left[1 - \frac{[z]P_n(P_n-1)}{K_p} \right],$$

де $K_p = k/k^1$ – константа рівноваги; P_n – ступінь поліконденсації.

Перевагами даного методу є можливість утворення полімерів з мономерів із низькою реакційною здатністю, високий вихід, ступінь чистоти полімеру, простота технологічної схеми та можливість використання полімера у вигляді розплаву для формування волокон та плівок.

Недоліками поліконденсації в розплаві є необхідність використання термічностійких, велика тривалість процесу та необхідність його проведення при високих температурах, що призводить до деструкції утвореного полімеру. Також суттєвим недоліком є різке підвищення в'язкості середовища на заключних стадіях процесу, що призводить до ситуації, коли швидкість взаємодії функціональних груп залежить не від їх активності, а від швидкості дифузії макромолекул, що їх містять. Збільшення в'язкості утруднює також вилучення із системи низькомолекулярних побічних продуктів, що є необхідною умовою одержання полімерів.

Поліконденсація в розчині дозволяє різко знизити в'язкість середовища і перешкодити переходу кінетики процесу в дифузійну область, а це в свою чергу дозволяє одержати більш високомолекулярні продукти. Крім цього, поліконденсація в розчині значно покращує відведення тепла і тим самим виключає місцеві перегріву, які виникають у розплаві і призводять до побічних реакцій.

Підбираючи розчинник, можна інтенсифікувати також вилучення низькомолекулярних продуктів (води), які відганяються у вигляді азеотропів з висококиплячим розчинником, наприклад, якщо в реакційну суміш додати толуен, що кипить при 110 °С, вода буде відганятися у вигляді 20 % (по воді) азеотропу при 84 °С.

Деякі процеси поліконденсації взагалі можуть бути проведені лише в розчині.

Таким чином, підбираючи розчинник, можна в широких межах регулювати швидкість поліконденсації та зводити до мінімуму деякі побічні реакції. Недоліками поліконденсації в розчині є: можливість хімічної взаємодії розчинника з компонентами процесу поліконденсації; зменшення ефективності використання об'єму реактора у виробничих умовах; необхідність додаткових стадій виділення полімеру з розчину та регенерації розчинника.

Поліконденсація в емульсії. При емульсійній поліконденсації процес відбувається у двофазних системах, кожна міцела якої є мікрореактором, де відбувається поліконденсація в розчині. Лімітувальною стадією тут є реакція утворення макромолекул, оскільки процеси масопереносу та дифузії в цих умовах значно швидші. Цей спосіб одержання полімерів головним чином застосовують для нерівноважної низькотемпературної поліконденсації. Органічні фази (мономери і розчинники) диспергують у воді, в якій знаходяться компоненти (солі, луги, аміни тощо), здатні зв'язувати низькомолекулярні продукти процесу поліконденсації.

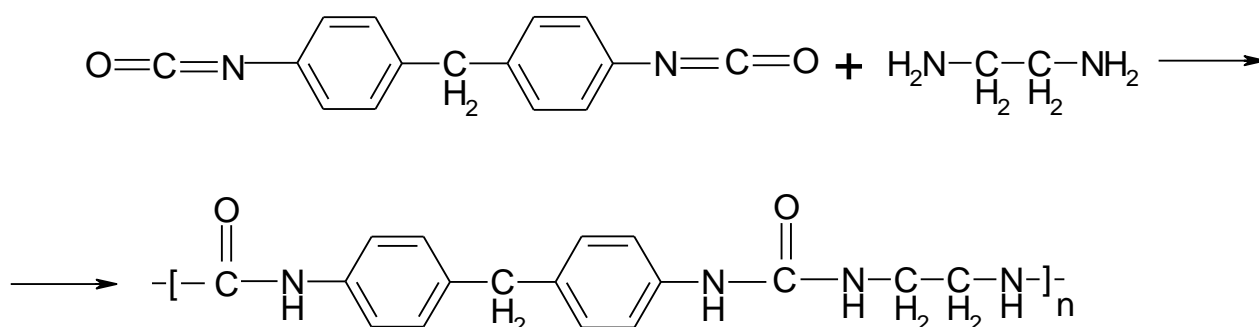
Міжфазова поліконденсація. Якщо компоненти поліконденсації знаходяться у двох фазах, які не змішуються, на межі поділу фаз або граничному шарі можливий процес їх взаємодії. Міжфазова поліконденсація – гетерогенний незворотний процес, швидкість якого лімітується швидкістю дифузії реагентів до поверхні поділу фаз.

Існує два типи міжфазової поліконденсації: на межі газ–рідина і рідина–рідина. Процес міжфазової поліконденсації в системі газ–рідина відбувається шляхом продування потоку пари одного з мономерів (часто в суміші з інертним газом) крізь шар розчину іншого мономеру. Причому залежно від швидкості продування встановлюється бульбашковий або пінний режим процесу. Полімер утворюється практично миттєво, обгортаючи плівкою бульбашку, що проходить крізь рідину. При виході бульбашки з рідини плівка розривається. Для одержання найбільш високомолекулярних продуктів підбирають розчинник, в якому газоподібний мономер не розчиняється, або реагує з утворенням речовин, що виходять зі сфери поліконденсації.

Найпростішим прикладом міжфазової поліконденсації в системах рідина–рідина може бути одержання найлону – 6,6. Для цього у склянку наливають спочатку водний розчин гексаметилендіаміну, що містить 5–6 % КОН. З допомогою скляної палички на поверхню водного розчину обережно наливають розчин дихлорангідриду адипінової кислоти в бензені. На поверхні поділу фаз миттєво утворюється біла плівка поліаміду. Якщо плівку зачепити і поступово витягувати, то вона буде безперервно утворюватися на межі поділу фаз до повного вичерпання одного чи обох мономерів. При цьому необхідно, щоб швидкість поліконденсації була великою, а процес переносу мономерів у зону реакції був повільним. Мала швидкість дифузії забезпечується нерозчинністю поліамідної плівки та малим коефіцієнтом розподілу гексаметилендіаміну між фазами, який становить 0,07.

Перевагою даного методу отримання полімерів є високі швидкості та низькі температури реакції. Також однією з важливих особливостей міжфазової поліконденсації є незалежність молекулярної маси полімеру від співвідношення концентрацій мономерів, що має суттєве значення для технологічного втілення цього процесу. Найбільш поширеним промисловим варіантом міжфазової поліконденсації є періодичні або безперервні процеси з одночасною подачею у реактор розчинів обох мономерів при високоефективному перемішуванні фаз.

Рівноважна і нерівноважна поліконденсація. Поліконденсація, як будь-яка хімічна реакція, може бути рівноважною та нерівноважною. Якщо в результаті реакції поліконденсації разом з полімером утворюється низькомолекулярна речовина, яка здатна в умовах реакції реагувати з ним, то така поліконденсація є рівноважною. Прикладом рівноважної поліконденсації може бути процес поліестерифікації при взаємодії COOH- і OH- груп мономера. У випадку вилучення або відсутності низькомолекулярних продуктів поліконденсації процес буде нерівноважним. Прикладом нерівноважної поліконденсації може бути, приміром, утворення полісечовини з 4,4 – діізоціанатофенілметану та етилендіаміну:



Якщо виразити ступінь завершеності поліконденсації в умовах рівноваги через x_p , то константу рівноваги K можна записати у вигляді:

$$K = \frac{x_p^2}{(1 - x_p)^2}$$

Для глибоких стадій конверсії, коли $x \rightarrow 1$, рівняння набуває вигляду:

$$K = \frac{1}{(1 - x_p)^2}$$

або

$$x_p = 1 - \frac{1}{\sqrt{K}}$$

Слід зазначити, що чіткої межі між рівноважним і нерівноважним процесами не існує. Часто відносять до рівноважної поліконденсації з $K \approx 10 - 10^2$, а до нерівноважної поліконденсації з $K \geq 10^3$. Впевнено до рівноважних процесів можна віднести вже згадану реакцію поліестерифікації ($K = 5,5 - 6,5$) або поліамідування. Цікаво, що ці ж продукти можна одержати і за допомогою нерівноважної поліконденсації.

Рівноважні процеси поліконденсації, на відміну від нерівноважних, відбуваються зі значно меншими швидкостями, меншими тепловими ефектами та більшими енергіями активації.

Якщо рівноважна поліконденсація відбувається з виділенням низькомолекулярного продукту Z , то ступінь поліконденсації буде пов'язаний з константою рівноваги згідно з рівнянням:

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K}{[z]}}$$

якщо продукт Z не виділяється, то

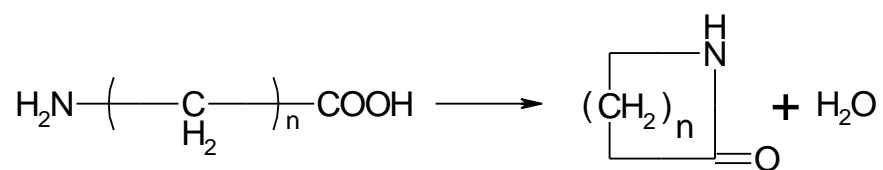
$$\bar{P}_n = \sqrt{K}$$

З цих рівнянь видно, що при рівноважній поліконденсації (при малих K) одержання високомолекулярних продуктів ускладнюється. Якщо процес

відбувається з виділенням низькомолекулярних речовин, то підвищити молекулярну масу полімеру можна тільки при ретельному вилученні побічного продукту. Цього можна досягти при проведенні поліконденсації у вакуумі, тонкому шарі або з азеотропною відгонкою побічного продукту. Важливим прийомом підвищення K є зниження температури поліконденсації на завершальній стадії процесу. На практиці при цьому першу стадію проводять при підвищеній температурі (для збільшення швидкості утворення олігомерів) і знижують температуру при завершенні процесу з вилученням низькомолекулярного продукту у вакуумі.

Реакції обмеження росту ланцюга при поліконденсації. Крім реакцій функціональних груп мономерів з утворенням лінійного ланцюга з досить високою молекулярною масою можливі і реакції, що обмежують цей ріст.

Так, утворення лінійних полімерів при поліконденсації поліфункціональних мономерів у більшості випадків супроводжується побічними реакціями як внутрішньомолекулярної, так і міжмолекулярної циклізації. Так, наприклад, амінокислоти можуть утворювати циклічний амід (лактам) при реакції внутрішньомолекулярної циклізації мономерів:



Частка циклічних продуктів може сягати до 10 % і збільшувати полідисперсність поліконденсаційних полімерів, що значно погіршує їх експлуатаційні властивості. Вміст циклічних продуктів залежить від рівноваги лінійний полімер – циклічні продукти.

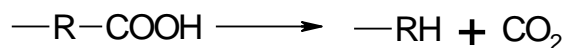
У випадку утворення макроциклів константа рівноваги залежить від різниці ентропій циклу та ланцюга. Замикання в цикл ланцюга обмежує його спектр конформацій. Циклізація відбувається тим легше, чим менше знижується ентропія.

Кінетика утворення циклів при поліконденсації залежить від умов перебігу процесу. Циклізація – процес внутрішньомолекулярний і тому є реакцією першого порядку, а ріст лінійного ланцюга – біомолекулярний і відповідає реакції другого порядку. Ймовірність циклізації зростає зі зменшенням концентрації мономеру та збільшенням температури процесу поліконденсації. Встановлено – здатність ланцюгів до циклізації зменшується пропорційно до їх довжини у степені $3/2$. Важливими факторами, що впливають на можливість циклізації при поліконденсації, є: 1) кутове напруження; циклу, що утворюється; 2) напруження, яке виникає завдяки замісникам, що містяться в циклі.

Реакції обміну при поліконденсації. При рівноважній поліконденсації (що саме відбувається???) відбувається не тільки між функціональними групами, а й між макромолекулами і цими групами. Наприклад, при синтезі з гліколів та дикарбонових кислот поліестерів макромолекули останніх можуть реагувати з гідроксильними групами (алкоголіз) та карбоксильними групами (ацидоліз) мономерів або низькомолекулярних олігомерів і розривати макромолекули до більш коротких фрагментів. Практично будь-яка рівноважна поліконденсація включає наведені вище реакції обміну. Ймовірність участі в таких реакціях завжди більша у довших ланцюгів, тому це призводить до вирівнювання молекулярних мас макромолекул, ММР при цьому наближається до найбільш ймовірного – $M_w/M_n = 2$.

При поліконденсації існують також процеси кінетичного обриву ланцюга за рахунок хімічної дезактивації кінцевих груп з утворенням «мертвих» макромолекул. Найчастіше такий обрив відбувається завдяки взаємодії кінцевих функціональних груп з монофункціональними низькомолекулярними сполуками (спирти, карбонові кислоти, аміни тощо).

При поліконденсації можливий також мономолекулярний кінетичний обрив, який при підвищених температурах відбувається як нерівноважний процес, наприклад, у випадку декарбоксилювання кінцевої групи при поліконденсації за участю карбонових кислот:



Тривимірна поліконденсація і кополіконденсація. При середній функціональності вище 2 у процесі поліконденсації утворюються тривимірні (сітчасті) нерозчинні полімери. Цей процес відбувається у дві стадії: на першій утворюється розчинний розгалужений полімер, а на другій – гель. Саме в момент гелеутворення формується просторова полімерна сітка і відповідний ступінь конверсії x_t характеризується, згідно з рівнянням Уоллеса–Карозерса, як точка гелеутворення. Наближення до точки гелеутворення супроводжується прискоренням росту макромолекул за рахунок взаємодії функціональних груп, кількість яких весь час збільшується. Реакція набирає рис самоприскореного ланцюгового процесу. Багатофункціональні розгалужені ланцюги з'єднуються між собою, утворюючи гігантські макромолекули з десятками і сотнями функціональних груп. Ріст макромолекул відбувається по експоненті й призводить до стану, коли весь реакційний об'єм заповнює одна гігантська макромолекула з нескінченно великою молекулярною масою. Перед точкою гелеутворення різко зростають середньомасовий ступінь поліконденсації та коефіцієнт полідисперсності. При тривимірній поліконденсації процес ніколи не доходить до кінця, бо реакційній системі завжди залишаються функціональні групи, що не прореагували. Практично важливим у тривимірній поліконденсації є визначення моменту гелеутворення, який визначають за зникненням здатності системи текти.

Теоретичний розрахунок цього параметра будується на ймовірнісному підході.

Кополіконденсація – процес спільної поліконденсації декількох мономерів: більше одного – для випадку гомополіконденсації мономерів ($A - B$) і більше двох – для гетерополіконденсації ($A - A + B - B$). Кополіконденсація менш розповсюджений процес, ніж кополімеризація, але застосовується в синтезі таких практично важливих класів полімерів, як поліуретани, поліаміди та поліестери.

Важливою характеристикою поліконденсаційних кополімерів є спосіб розподілу ланок в його ланцюзі. При однаковій кількості ланок A і B можуть бути такі варіанти будови ланцюга кополімеру:

-ABABABAB- – регулярний (альтернантний) кополімер;

-AAAABBBB- – блок-кополімер;

-ABBAABA- – статистичний кополімер.

Один з методів оцінки будови кополімерного ланцюга ґрунтується на оцінці характеру з'єднання двох ланок – діад. Для кожного випадку можливі їх три варіанти: **-AA-, -AB-, -BB-**.

Для характеристики будови ланцюга достатньо знати скільки в кополімері діад того чи іншого виду. Число діад виражають у частках від їх загальної кількості і будову ланцюга визначають за допомогою коефіцієнта мікрогетерогенності K_M .

Якщо P_{AA} , P_{BB} та P_{AB} – частки діад відповідно до складу, то

$$K_M = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{AA}} + \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{BB}}$$

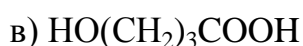
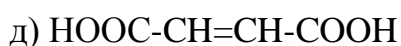
Для гомополімеру $P_{AB} = 0$, звідки $K_M = 0$. Для альтернантних кополімерів $P_{AA} = P_{BB} = 0$ і $K_M = 2$. Статистичному кополімеру ($P_{AA} = P_{BB} = P_{AB}$) відповідає $K_M = 1$. Таким чином, для реальних кополімерів $0 \leq K_M \leq 2$.

Контрольні запитання

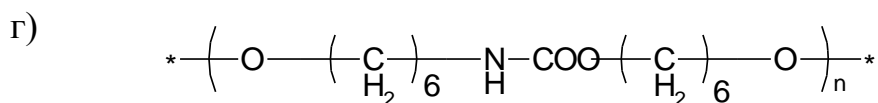
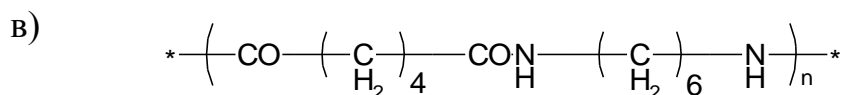
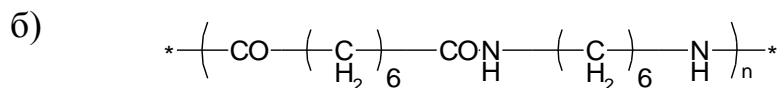
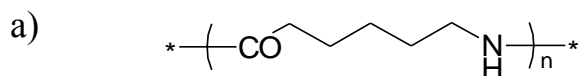
1. Порівняйте методи полімеризації та поліконденсації. В чому полягають основні переваги та недоліки методу поліконденсації?

2. До якого типу реакцій відноситься поліконденсація:
а) приєднання; б) відщеплення, в) заміщення, г) ізомеризації, д) окиснення-відновлення.

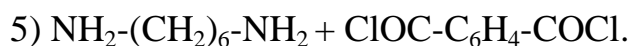
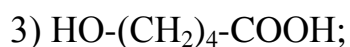
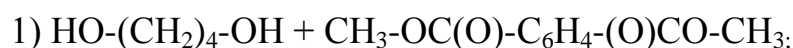
3. Вкажіть сполуки, які можна використовувати як мономери для поліконденсації:



4. Яка структурна формула відповідає капрону? Напишіть схему його отримання:



5. Які з запропонованих систем належать до реакцій рівноважної гетерополіконденсації:



Напишіть відповідні схеми реакції.

6. Які з запропонованих систем належать до реакцій нерівноважної поліконденсації:

- 1) гомополіконденсація 6-аміногексанової кислоти;
- 2) гексаметилендіамін + дихлорангідрид терефталевої кислоти;
- 3) 1,2,3-пропантріол + 1,2-бензендіова кислота + 1,2-етандіол;
- 4) гексаметилендіол + гексаметилендізоціанат.

Напишіть відповідні схеми реакції.

7. Які побічні реакції протікають при поліконденсації?

8. Що таке резоли, резити та новолаки? Вкажіть їх відмінності в структурі, розчинності, молекулярній масі та молекулярно-масовому розподілі.

9. Охарактеризуйте основні способи проведення поліконденсації.

10. Визначте максимальний теоретично можливий ступінь полімеризації продуктів поліконденсації 36,5 г адипінової кислоти та 12,4 г етиленгліколя:

- 1) $5 < P < 15$; 2) $50 < P < 100$;
- 3) $15 < P < 50$; 4) $1 < P < 5$.

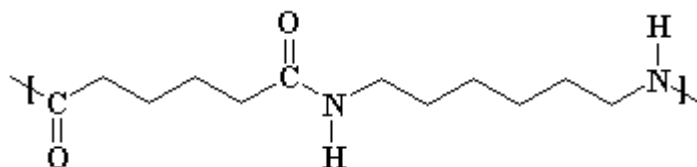
11. Скільки води має виділитись при поліконденсації еквімольної суміші гексаметилендіаміну та терефталевої кислоти, якщо потрібно одержати олігомер з $M_n = 10000$?

12. Який ступінь полімеризації буде досягнуто при поліконденсації 100г ω -аміноетанової кислоти, якщо $k=6,5$ і з реакційної суміші вдалося виділити 11 г води?

13. Чому молекулярна маса поліконденсаційних полімерів є значно нижчою, ніж у полімеризаційних?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Поліконденсація дихлорангідриду адипінової кислоти і гексаметилендіаміну на межі поділу фаз



Мета роботи: провести міжфазну поліконденсацію дихлорангідриду адипінової кислоти і гексаметилендіаміну; написати схему реакції одержання поліаміду і визначити вихід полімеру.

Обладнання та матеріали: гексаметилендіамін, дихлорангідрид адипінової кислоти, калію гідроксид, бензен, склянки ємністю 100 мл, ваги.

Методика роботи

У перший стакан ємністю 100 мл вміщують 1,16 г гексаметилендіаміну і 2,24 г гідроксиду калію, який попередньо розчиняють в 50 мл дистильованої води. У другий стакан наливають 50 мл бензену і розчиняють у ньому 1,83 г дихлорангідриду адипінової кислоти.

Реакцію поліконденсації проводять при кімнатній температурі; тривалість реакції 15 хв. Обережно, по скляній паличці, бензеновий розчин дихлорангідриду адипінової кислоти додають до водного розчину гексаметилендіаміну і гідроксиду калію. На межі поділу фаз утворюється плівка полігексаметиленадипаміду, яку повільно видаляють скляною паличкою.

Полімер промивають дистильованою водою до нейтральної реакції на лакмус і висушують в термошафі при 50–60 °С до постійної ваги.

Висушений полімер зважують на аналітичних вагах.

Вихід полімеру (у %) розраховують за формулою:

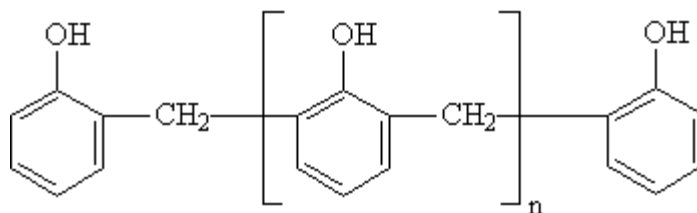
$$a = \frac{m_{\text{якісн.}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100,$$

де $m_{\text{якісн.}}$ — маса полімеру, визначена експериментальним шляхом;

$m_{\text{теор.}}$ — маса полімеру за умови його повного перетворення (тобто теоретична).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

Одержання фенолоформальдегідних олігомерів новолачного типу поліконденсацією фенолу і формальдегіду в кислому середовищі



Мета роботи: одержати фенолформальдегідний олігомер новолачного типу, провести його отвердіння та визначити розчинність олігомеру до та після отвердіння; написати схеми відповідних хімічних реакцій.

Обладнання та матеріали: фенол, 36 % формалін, 1n розчин гідрогалогенідної кислоти, уротропін (отверджувач), диметилкетон, етанол, бутанол, гідроксид натрію, колба круглодонна ємністю 100 мл, холодильник Лібіха, термометр на 100 °С, колба Вюрца, фарфорова чашка, сталеве деко, шпатель, годинникове скло.

Методика роботи

У круглодонну колбу, до якої приєднані холодильник і термометр, внесіть 9,4 г (0,5 моль) фенолу, нагрійте колбу до 40–50 °С для плавлення фенолу і додайте 8,5 мл (0,085 моль) формаліну. Після перемішування

реакційної суміші додайте в колбу 5 мл (0,0005 моль) розчину гідрогалогенідної кислоти. Далі суміш у колбі зі зворотним холодильником нагрівайте протягом 10–15 хвилин до 80 °С. Через 10–20 хвилин після початку кипіння реакційна суміш починає мутніти і розшаровуватися. З моменту помутніння реакційну суміш додатково нагрівайте при повільному кипінні ще 30 хвилин. Після цього суміш залиште на 30 хвилин у спокої, потім злийте верхній шар води. Рідку смолу, що лишилась у чашці, промити теплою водою до нейтральної реакції (індикатор метилоранж). При цьому температура не повинна знижуватися нижче 50 °С.

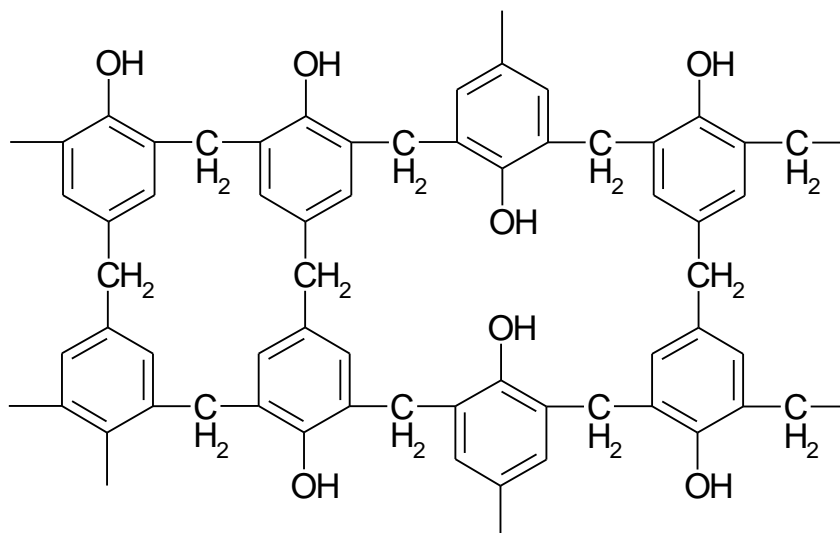
Гарячий олігомер вилийте на сталеве деко чи у фарфорову чашку і визначте його розчинність у воді, спиртах, диметилкетоні та лугах.

Отриманий продукт конденсації, який є сумішшю розчинних та плавких поліметиленоксифеніленів лінійної будови, перетворюється в просторовий полімер при введенні спеціальних агентів, які зшивають лінійні макромолекули. Таким зшивальним агентом є уротропін.

Проведіть отвердіння олігомеру уротропіном і визначте час його отвердження. Для цього наважку 2,0 г олігомеру змішайте в ступці з 0,2 г уротропіну. На металічну пластинку, нагріту до 150 °С, насипте 1,0 г цієї суміші і за допомогою шпателя розподіліть її рівномірно на площі 45×45 мм. Часом отвердження олігомера вважають час від моменту розміщення олігомеру на пластинку до моменту, коли він перестане тягнутися у вигляді ниток і приклеюватися до шпателя. Перевірте розчинність отвердженого олігомеру в спиртах, диметилкетоні, лугах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

Отримання олігомерів резольного типу з фенолу та формальдегіду в лужному середовищі



Мета роботи: одержати резит, провести його отвердіння та визначити розчинність олігомеру до та після отвердіння; написати схеми відповідних хімічних реакцій.

Обладнання та матеріали: фенол, 40 % формалін, 25 % розчин аміаку, диметилкетон, етанол, етаноло-бензенова суміш, колба круглодонна ємністю 250 мл, термометр до 250 °С, зворотний холодильник, водяна баня, фарфорова чашка.

Методика роботи

Процес отримання неплавких та нерозчинних продуктів поліконденсації фенолу з формальдегідом проводять у дві стадії. Спочатку отримують лінійні поліметиленоксифенілені, а потім проводять їх отвердження. В круглодонну колбу, до якої приєднані зворотний холодильник і термометр, внесіть 17,5 г фенолу, 17,75 г 40 % формаліну та 1,5 г 25 % розчину аміаку. Суміш нагрівають на водяній бані, підтримуючи температуру 90 °С. Приблизно за півгодини вміст колби мутніє та розшаровується на два шари: верхній – водний та нижній – смолянистий.

Нагрівання продовжують ще 1 годину, потім вміст колби переливають у фарфорову чашку та зливають водний шар. Отриманий полімер (лінійний поліметиленоксифенілен) промивають водою до нейтральної реакції на лакмус, додають 3–5 мл етанолу та висушують у пробірці, приєднаній до водоструменного насоса, на водяній бані при 50–60 °С.

По мірі зневоднення полімер стає прозорим. Для встановлення лінійної будови полімеру визначають його розчинність у етанолі, диметилкетоні, етаноло-бензеновій суміші. Висушений полімер (резол), у вигляді клейкого сиропу, виливають у пробірку та нагрівають у термостаті при поступовому підвищенні температури від 60 до 120 °С до повного отвердження, тобто до перетворення в резит. Перевірте розчинність резиту в етанолі, диметилкетоні, етаноло-бензеновій суміші.

МОДУЛЬ 6

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Основні теоретичні відомості

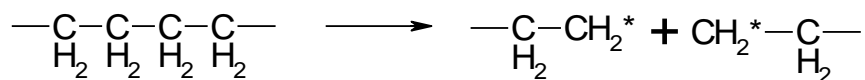
Всі реакції хімічних перетворень полімерів можна умовно розділити на два основні типи: реакції, які відбуваються зі зміною молекулярної маси полімеру (зшивання, деструкція, макромолекулярні реакції, прищеплена кополімеризація) та реакції, які відбуваються без зміни молекулярної маси полімеру (полімераналогічні перетворення). За допомогою хімічних перетворень можливо отримувати нові класи високомолекулярних сполук на основі існуючих полімерів, а деякі полімери, наприклад полівініловий спирт, отримуються виключно реакціями хімічних перетворень.

Реакціями деструкції називають такі реакції, які відбуваються з розривом хімічних зв'язків головного ланцюга макромолекули.

Залежно від природи чинника, який викликає деструкцію ланцюга, відрізняють фізичну, хімічну і біологічну деструкцію. На практиці різні типи хімічних реакцій в полімерах відбуваються одночасно, часто прискорюючи одна одну. Фізична деструкція поділяється на термічну, механічну і радіаційну (фото-, рентген- і плазма- опромінення). Хімічна деструкція відбувається під дією різних хімічних чинників: окисна і термоокисна деструкція під дією кисню й озону часто разом з дією тепла; гідроліз (під дією води спільно з лугом або кислотою), алкоголіз (під дією спиртів), ацидоліз (під дією кислот), аміноліз (під дією амінів) тощо. Часто на практиці ці зовнішні фактори діють разом.

Залежно від типу хімічного зв'язку в ланцюзі можливі три механізми деструкції полімеру: радикальний, йонний і йонно-радикальний. За наявності ковалентних зв'язків між атомами головного ланцюга деструкція

макромолекули відбувається за радикальним механізмом з утворенням вільних макрорадикалів:



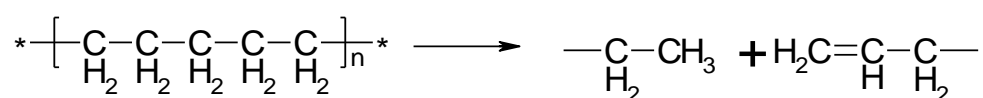
Радикали, які утворилися в результаті деструкції, можуть вступати в різні реакції як між собою, так і з низькомолекулярними речовинами з утворенням кінцевих продуктів лінійної, розгалуженої або просторової будови. При цьому за наявності інших компонентів в системі (кисень, вода, аміак тощо) хімічний склад продуктів реакції деструкції може значно відрізнятися від початкового. Макрорадикали можуть також ініціювати реакцію деструкції початкових макромолекул. Якщо утворені макрорадикали насичуються низькомолекулярними компонентами системи, то утворені ланцюги мають меншу молекулярну масу. Залежно від тривалості й інтенсивності дії зовнішнього агента можна одержати макрорадикали різного розміру, тобто можливий різний ступінь деструкції полімеру. В ряді випадків деструкція полімеру супроводжується відщепленням молекул мономеру. Цей процес називається деполімеризацією.

Термічна деструкція. Нагрівання полімерів без дії інших зовнішніх чинників до температури вище критичної, при якій внаслідок інтенсивного теплового руху ланок макромолекули (енергія цього руху співрозмірна з енергією хімічного зв'язку), відбувається розрив ланцюга – призводить до термічної деструкції полімеру. Ця температура є ознакою термостійкості (термостабільності) полімеру. Реакції термічної деструкції можуть відбуватися як з розпадом головного ланцюга, так і без його розриву. Очевидно, що дуже важливим фактором, який визначає термостабільність полімеру, є величина енергії хімічного зв'язку між атомами в головному

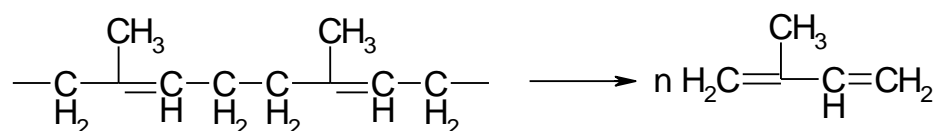
ланцюзі. Наприклад, алмаз, який складається тільки з атомів вуглецю, в кристалічному стані має дуже високу термічну стабільність; дещо нижча термостабільність графіту і ще нижча термостабільність технічного вуглецю (сажі), які характеризуються наявністю поверхневих функціональних груп і домішок різної природи. Так введення атомів водню, хімічно зв'язаних з атомами вуглецю головного ланцюга (наприклад, в поліолефінах), призводить до стрімкого зниження їх термостійкості у порівнянні з чисто вуглецевими матеріалами.

Розрив хімічних зв'язків між атомами вуглецю може відбуватися за двома механізмами:

1) внутрішньомолекулярна міграція атомів водню з утворенням двох осколків ланцюга, один з яких з насиченою кінцевою ланкою, а інший – з ненасиченою. Такі випадкові термічні розриви ланцюга характерні, наприклад, для поліетилену:



2) з розривом не будь-де, а на кінцях макромолекули з утворенням мономеру або продуктів, близьких за молекулярною масою до мономеру (олігомерів). Така деструкція властива для полієнових полімерів, полістирену, поліметилметакрилату. Наприклад, деструкція поліізопрену відбувається за реакцією:



З цими двома типами розриву ланцюгів пов'язаний склад продуктів деструкції насичених полімерів у глибокому вакуумі. Так,

поліметилметакрилат повністю розпадається до мономера, полістирен утворює 65 % мономера, поліетилен – приблизно 1 %.

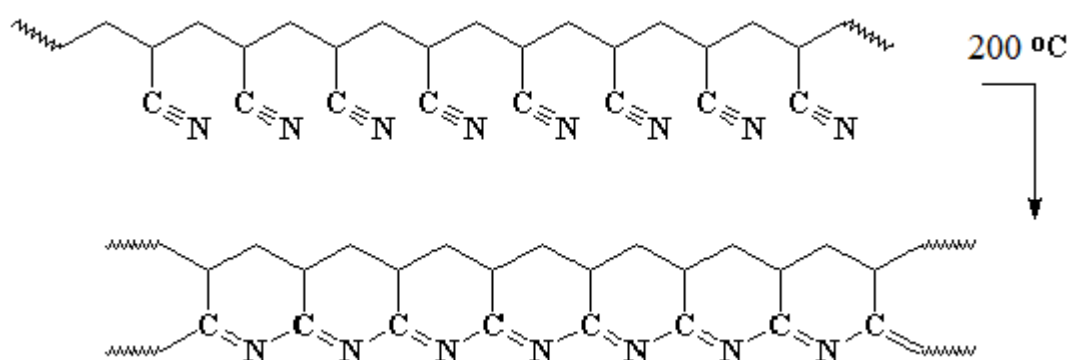
На термічну стабільність карболанцюгових насичених полімерів впливають: ступінь розгалуженості, оскільки енергія зв'язку з третинним атомом вуглецю менша, ніж між С–С-зв'язками в головному ланцюзі. Тому розгалужені полімери завжди менш термостійкі, ніж лінійні. Ізотактичні полімери більш термостійкі, ніж атактичні.

Великий вплив на термостабільність полімерів мають число і природа замісників. Так, зі збільшенням числа CH_3 -груп енергія С–С-зв'язку зменшується і термостабільність полімерів знижується від поліетилену до поліпропілену і поліізобутилену.

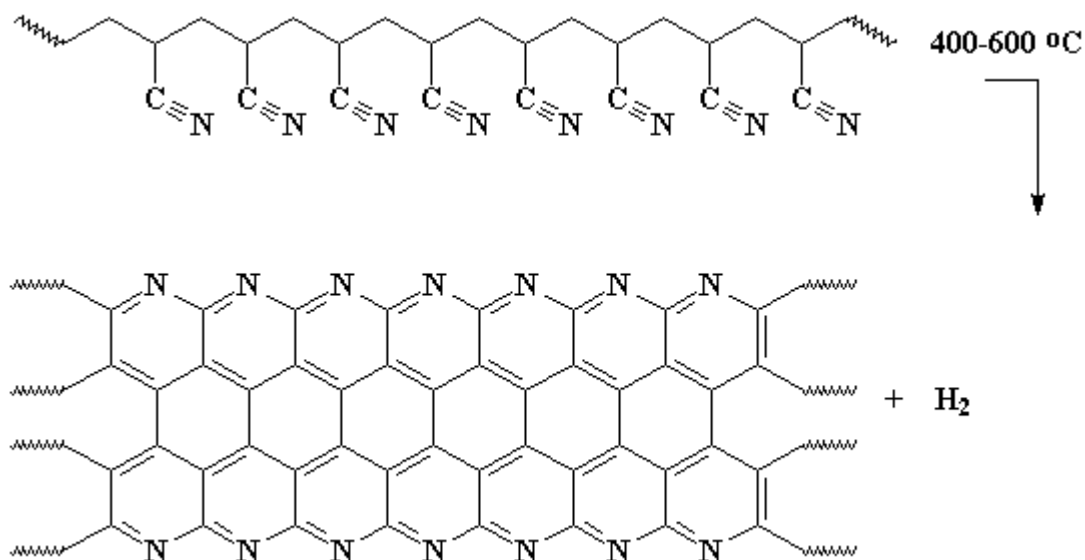
Однак у випадку таких замісників як фтор або великих радикалів (фенільних) термостійкість полімерів зростає. За наявності в полімері, особливо в головному ланцюзі, атомів кисню швидкість термічної деструкції полімеру різко зростає. Наприклад, оксиди поліетилену і поліпропілену менш термостійкі, ніж поліетилен і поліпропілен.

При нагріванні ряду полімерів не спостерігається розщеплення головного ланцюга, а лише з відщеплення бокових груп з утворенням більш термостійких продуктів. Наприклад, при термодеструкції хлорпохідних вуглеводнів (полівінілхлорид, полівніліденхлорид тощо) відбувається відщеплення HCl , а полімер поступово втрачає розчинність як за рахунок зшивання, так і утворення в головному ланцюзі спряжених подвійних зв'язків. Процес відщеплення бокових груп відбувається за радикальним механізмом. За реакцією внутрішньомолекулярного відщеплення бокових груп відбувається термічна деструкція полівінілацетату, яка супроводжується відщепленням оцтової кислоти з утворенням подвійного зв'язку, який активує сусідню метиленову групу в молекулі полівінілацетат з утворенням системи спряжених подвійних зв'язків.

Зовсім інакше відбувається термічна деструкція нітрильних похідних. Так, при нагріванні поліакрилонітрилу до температури вище 180 °С відбувається виділення незначних кількостей аміаку і синильної кислоти з утворенням забарвленого полімеру і поступовим переходом від жовтого до червоного, коричневого й чорного кольорів і зі зменшенням розчинності полімеру. Це викликано тим, що при підвищених температурах нітрильні групи можуть реагувати між собою внутрішньомолекулярно з утворенням циклів:



або міжмолекулярно з утворенням просторових структур:



Внутрішньомолекулярне утворення циклів не супроводжується втратою розчинності полімеру і на цій реакції ґрунтується одержання ПАН-волокна і тканини з особливо високими міцністю й вогнестійкістю.

Механічна деструкція (механокрекінг) полімерів – реакція розриву ланцюга під впливом механічної дії на полімер в процесах його подрібнення, вальцювання, екструзії, змішування. Деструкція може відбуватися і під впливом ультразвукових коливань високої частоти. При дії механічних полів спостерігається помітне зменшення молекулярної маси полімеру. Механічна деструкція полімеру зумовлена локалізацією механічної енергії на окремих ділянках ланцюга і виникненням внутрішніх напружень, співрозмірних з енергією хімічного зв'язку, в результаті чого він розривається з утворенням активних вільних макрорадикалів, здатних до різноманітних реакцій, в тому числі і до ініціювання полімеризації мономерів. Механо-хімічні перетворення мають істотне значення при переробці і модифікуванні полімерів, а також при їх експлуатації (явище втоми і старіння полімерів).

Радіаційна деструкція полімерів. Процес деструкції під дією УФ-проміння одержала назву фотохімічної деструкції (або при виділенні мономеру – фотолізу). Ступінь фотохімічної деструкції залежить від довжини хвилі (енергії квантів), інтенсивності опромінення, умов досліду і будови досліджуваного полімеру.

Велике значення має вивчення деструкції під дією випромінювань високої енергії (рентгенівське випромінювання, α -, β - і γ -випромінювання). При радіаційному опроміненні утворюються як вільні радикали, так і йони (йон-радикали). Тривалість існування йонів надзвичайно мала, тому в різноманітні реакції вступають в основному вільні радикали. Залежно від умов опромінення і будови полімеру продуктами радіаційної деструкції можуть бути полімери лінійної, розгалуженої або просторової будови. Процес радіаційного зшивання поліетилену та інших полімерів дає змогу одержати матеріали з підвищеною термостійкістю, нерозчинні в органічних розчинниках, що має важливе практичне значення, наприклад, при облагороджуванні низьких сортів деревини в меблевій промисловості.

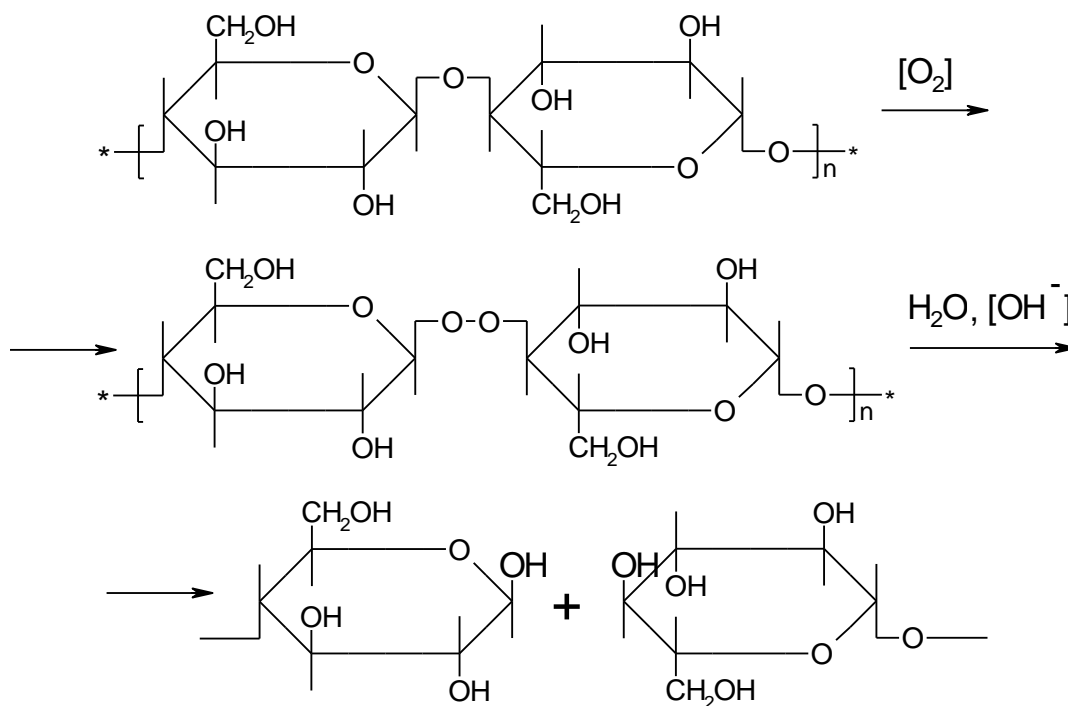
Радіаційно-хімічні перетворення використовують також для одержання прищеплених та блок-кополімерів.

Хімічна деструкція полімерів відбувається під дією різних хімічних агентів, таких як вода, кислоти, луги, аміни, спирти, кисень тощо. Найважливішими видами хімічної деструкції є окиснювальна деструкція і деструкція під дією протонівмісних речовин.

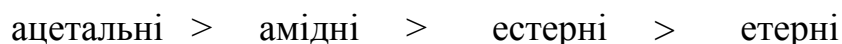
Окиснювальна деструкція полімерів – це деструкція під дією кисню повітря та інших окиснювачів. Стійкість полімерів до окиснення залежить від їх будови, перш за все від наявності в них груп атомів і зв'язків, які легко окиснюються. Процес термоокиснення пов'язаний з утворенням пероксидних і гідропероксидних груп, які легко розпадаються з утворенням вільних радикалів. З карболанцюгових полімерів найлегше окиснюються ненасичені вуглеводні, наприклад натуральний і бутадієновий каучуки. Причому виявилось, що подвійні зв'язки в основному ланцюзі більш схильні до окиснення, ніж в бокових вінільних групах. Тому окиснювальній деструкції найбільш піддаються полієтилен лінійної будови.

Карболанцюгові насичені полімери більш стійкі до окиснення. Так, поліетилен, поліізобутилен, полістирол практично не окиснюються киснем повітря при кімнатній температурі. Вони інтенсивніше розпадаються під дією кисню при нагріванні, тобто при термоокисній деструкції. Під дією озону, а також на світлі термоокисна деструкція полімерів відбувається більш інтенсивно. При введенні в полімери атомів хлору, і особливо флуору, їх стійкість до окиснення зростає. Яскравий приклад таких полімерів – політетрафлуоретилен.

Гетероланцюгові полімери під впливом окиснювачів також деструктують, особливо полімери, які мають ацетальні зв'язки, наприклад целюлоза, яка деструктує навіть під дією кисню повітря, особливо в присутності лугів:



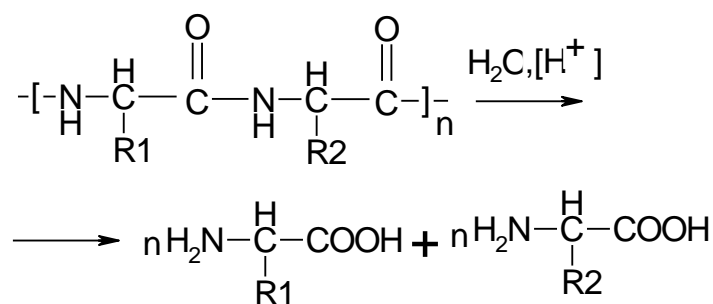
Гідролітична деструкція – це здатність деяких полімерів до гідролізу. Ця деструкція відбувається під дією води і водних розчинів кислот, лугів, солей, спиртів, фенолів, аміаку та супроводжується приєднанням молекул води за місцем розриву хімічного зв'язку. З гетероланцюгових полімерів найменш стійкими до гідролізу є полімери, які містять ацетальні, амідні, етерні та естерні зв'язки. За схильністю до гідролізу ці зв'язки розташовуються в ряд:



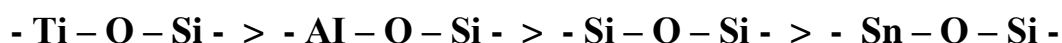
Отже, найбільшою мірою гідролізу піддаються целюлоза і її похідні (ацетальний зв'язок), особливо під впливом водних розчинів лугів, і білки (амідний зв'язок).

Найактивнішими гідролізуючими агентами є сірчана, хлористоводнева, фтористоводнева кислоти, які здатні омилювати целюлозу до глюкози.

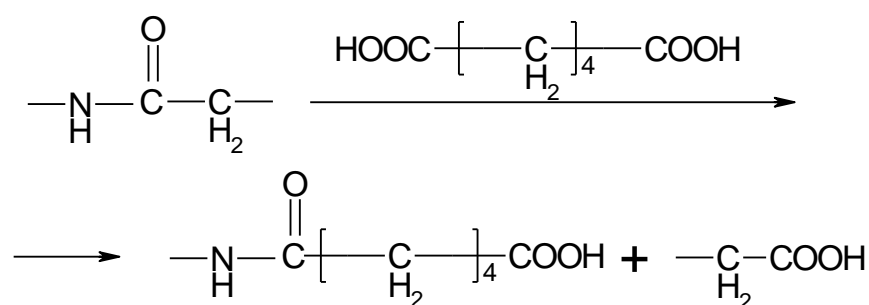
При дії на поліаміди концентрованих розчинів сірчаної, соляної або мурашиної кислот відбувається гідроліз амідного зв'язку з утворенням вихідних амінокислот:



Елементоорганічні і кремнієорганічні полімери також піддаються гідролізу. Встановлено, що під дією концентрованої HCl стійкість груп знижується в такому порядку:

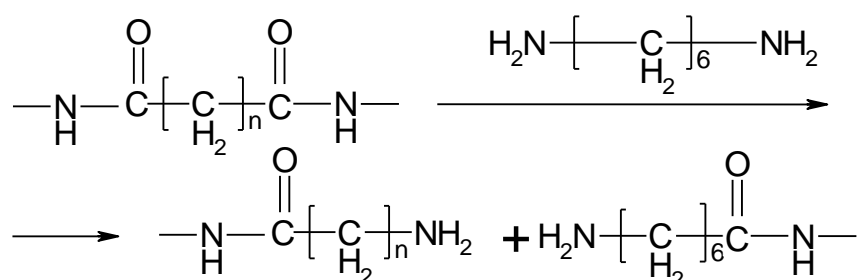


Ацидоліз і аміноліз. Ацидоліз – це деструкція під дією карбонових кислот, яка відбувається з утворенням більш низькомолекулярних продуктів:



Ступінь ацидолізу прямо пропорційна кількості взятої для реакції дикарбонової кислоти.

Аміноліз – це деструкція, яка відбувається під дією амінів. Прикладом може бути взаємодія поліамідів при нагріванні з гексаметилендіаміном:

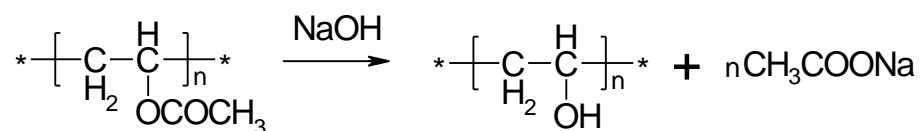


У реакціях амінолізу ступінь деструкції полімеру прямо пропорційний кількості взятого для реакції діаміну.

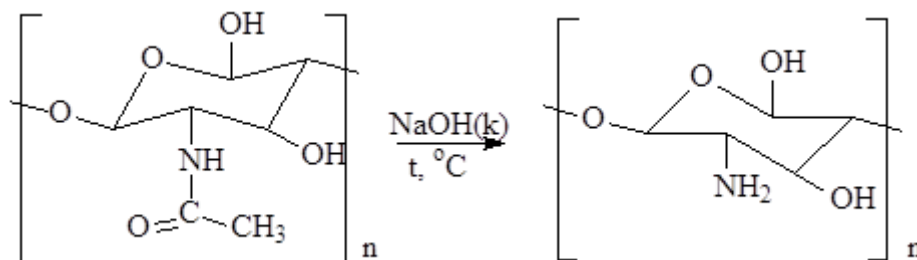
Біологічна деструкція полімерів – це реакції, які відбуваються під дією ферментних систем, мікроорганізмів та продуктів їх метаболізму. Полімери, особливо природного походження, є субстратом для життєдіяльності мікроорганізмів. За рахунок деструкції хімічних зв'язків до більш низькомолекулярних продуктів мікроорганізми беруть енергію для життєдіяльності. Найбільш схильні до біодеструкції гідрофільні і високогідрофільні полімери.

Реакції функціональних груп. Ряд полімерів не може бути синтезований прямим шляхом, тобто полімеризацією або поліконденсацією. Тому особливого значення набувають синтези полімерів з інших високомолекулярних сполук, які містять функціональні групи. Умовою для такого синтезу повинно бути запобігання деструкції головного ланцюга макромолекул початкового полімеру. Тоді в результаті хімічних реакцій відбувається зміна хімічного складу полімеру без суттєвого зменшення ступеня полімеризації. Такі реакції називаються полімераналогічними перетвореннями. На цих хімічних реакціях ґрунтуються промислові способи одержання багатьох полімерів, наприклад, естерів целюлози (ацетатів, нітратів). При цьому ОН-групи целюлози заміщуються на – OCOCH₃ і – ONO₂ – групи відповідно.

Типовим прикладом синтезу полімерів полімераналогічними перетвореннями є отримання полівінілового спирту. Адже, відомо, що вінілового спирту у вільному стані не існує і полівініловий спирт одержують з уже готового полівінілацетату кислотним або лужним його омиленням:



Прикладом полімеру, який отримують хімічним модифікуванням природного полімеру є хітозан – поліаміносахарид, який одержують діацетилюванням хітину:



Таким чином, полімераналогічні перетворення дають можливість створити нові класи полімерів і в широкому діапазоні змінювати їх властивості та галузі використання. При проведенні реакцій полімераналогічних перетворень не варто використовувати високі температури, концентровані луги та кислоти, а також окисники, щоб запобігти побічним реакціям.

Реакції внутрішньомолекулярних перегрупувань в макромолекулах. До таких реакцій належать реакції дехлорування хлорвінілових полімерів які призводять до утворення полівініленів, реакції внутрішньомолекулярної циклізації поліакрилонітрилу та інші реакції, які відбуваються за рахунок перегрупувань всередині самого ланцюга полімеру.

Реакції зшивання полімерів: вулканізація каучуків і отвердіння термoplastів. Реакціями зшивання називаються реакції утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами, які призводять до утворення полімерів просторової будови. При синтезі полімерів зшивання ланцюгів є в більшості випадків небажаним процесом, оскільки при цьому утворюються нерозчинні і неплавкі продукти, видобування яких з реактора дуже ускладнене. У процесах переробки полімерів у готові вироби часто спеціально проводять реакції зшивання, які в гумовій промисловості

називаються вулканізацією, в промисловості пластичних мас – отвердінням.

При невеликій кількості поперечних зв'язків одержують м'які еластичні продукти; збільшенням числа місткових зв'язків жорсткість полімерного матеріалу зростає аж до утворення цілком твердих матеріалів.

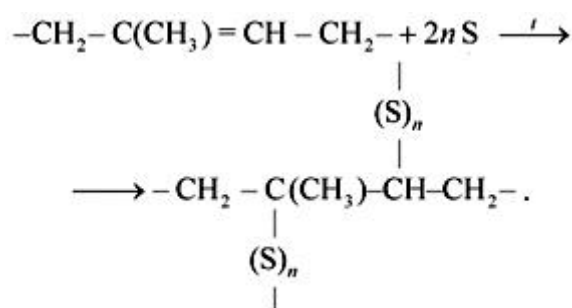
Поперечні хімічні зв'язки в полімерах можуть утворюватися безпосередньо між атомами вуглецю сусідніх макромолекул без додавання будь-яких речовин або при допомозі різних хімічних речовин, які спеціально введені в систему. Такі речовини називаються вулканізуючими агентами або отверджувачами.

Полімери, які утворюють просторові сітки, прийнято називати термореактивними або термоотверджуваними.

Полімери, які при нагріванні не утворюють поперечних хімічних зв'язків і які при певній температурі розм'якшуються і переходять з твердого у в'язкоплинний (або пластичний) стан, називають термоплавкими або термопластичними полімерами (термопластами).

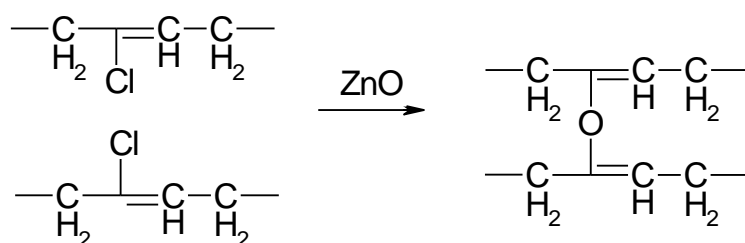
Вулканізація каучуків. Відомі природні і синтетичні каучуки не є термореактивними полімерами, а тому для надання їм просторової структури використовують їх взаємодію зі спеціальними агентами вулканізації (зазвичай сіркою).

При взаємодії сірки з двома молекулами каучуку відбувається приєднання сірки за місцем розкриття подвійних зв'язків з утворенням так званого сірчаного містка:



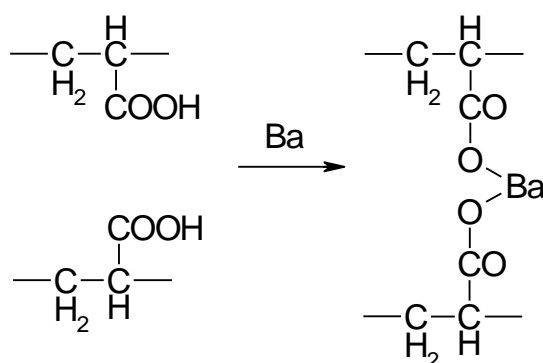
Як вулканізуючі агенти використовують також селен, телур, кисень. На практиці для вулканізації натурального і синтетичного ізопренового, бутадієнового, бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрильних каучуків, бутилкаучуку використовується сірка. При невеликому вмісті сірки (2–3 %) можна отримати м'які еластичні гуми, при вмісті сірки 32 % утворюється твердий продукт – ебоніт.

Реакції зшивання можуть відбуватися і без розкриття подвійного зв'язку (реакції заміщення). Прикладом такої реакції може бути вулканізація поліхлорпрену оксидом двовалентних цинку:



Таким чином, при вулканізації поліхлорпрену ненасиченість полімеру не змінюється.

Вулканізація карбокислатних каучуків оксидами металів або металами відбувається за рахунок утворення сольових містків:



Кремнієорганічні каучуки, які є насиченими, сіркою не вулканізуються. Ці каучуки зшиваються трьома способами: пероксидом

бензоїлу, радіаційне зшивання, зшивання при звичайних температурах за допомогою тетраетоксисилану і оловоорганічних сполук загальної формули $R_2Sn(OAc)_2$, де R – етильний чи бутильний замісник, Ac – ацетил, каприл- або стерильний замісник.

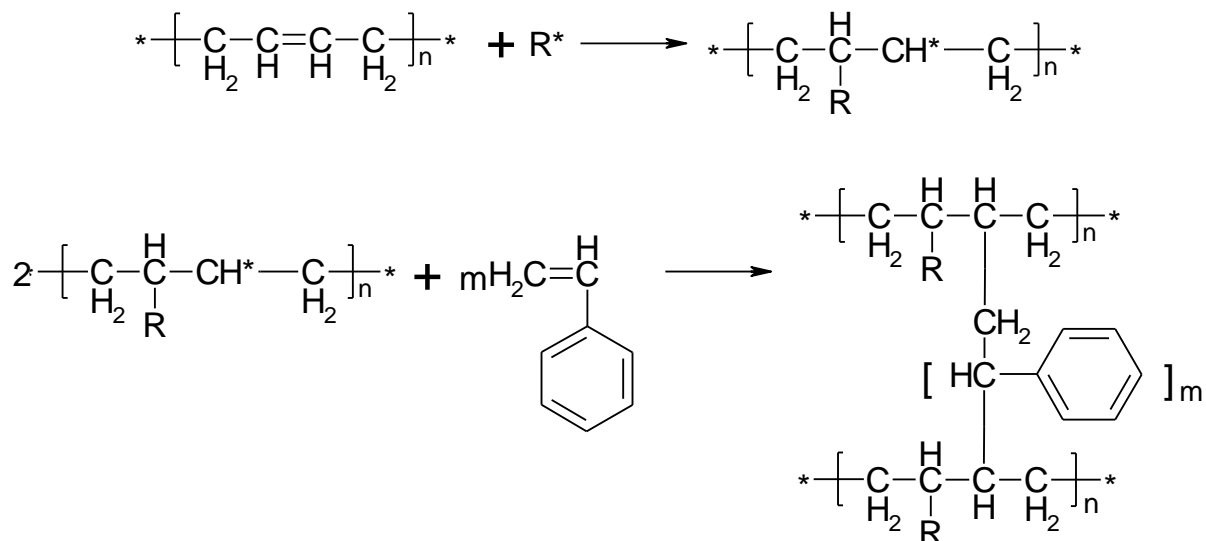
Отвердження термопластів. На практиці отверджують продукти поліконденсації або полімеризації лінійної будови і невисокої молекулярної маси (епоксидні, фенол-формальдегідні, меламіно-формальдегідні, сечовинно-формальдегідні, поліефірні смоли). Такі продукти при підвищених температурах є рідинами, які при охолодженні переходять у крихкий твердий матеріал. Одержаний матеріал подрібнюють і завантажують у форму. При нагріванні цього порошку з додаванням отверджувачів і часто з одночасним пресуванням зшивають з утворенням неплавких і нерозчинних продуктів. Так, фенол-формальдегідні або епоксидні смоли з додаванням отверджувачів при нагріванні легко переходять спочатку в еластичні продукти з рідкою просторовою сіткою, які при подальшому нагріванні перетворюються у тверді продукти з густою просторовою сіткою.

Для одержання зшитих полімерів часто використовують процес радикальної кополімеризації вінільних мономерів (наприклад, стирену) з невеликою добавкою (2–8 %) біфункціонального ненасиченого мономеру (наприклад, дивінілбензолу). Такими методами одержують пористі полімерні сорбенти (полісорби) і йонообмінні смоли.

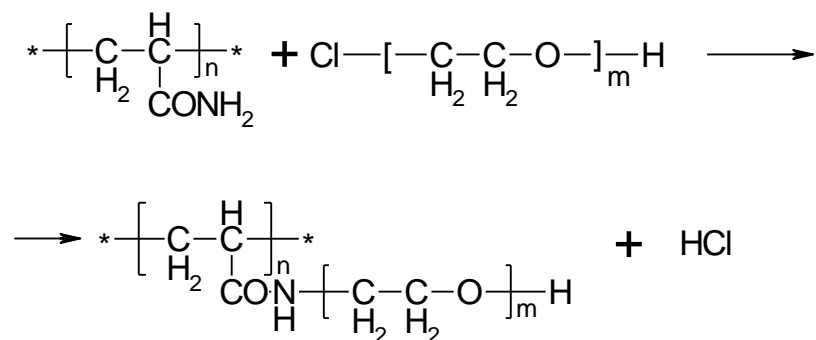
Синтез прищеплених кополімерів проводять наступними методами:

- реакціями передачі ланцюга на полімер;
- ініціюванням полімеризації мономеру макромолекулами, побудованими з ланцюгів іншого мономеру;
- реакціями функціональних груп, що входять до складу ланцюга полімеру А з функціональними групами полімеру Б.

Так, прищеплення полістиренових ланцюгів до полібутадієну шляхом створення макрорадикалу на ланцюзі полібутадієнового каучуку, проводять за наступною схемою:



Прикладом отримання прищепленого кополімеру шляхом конденсації функціональних груп різних гомополімерів може бути отримання прищепленого кополімеру поліакриламід-поліетиленгліколь:



Синтез прищеплених кополімерів є одним з перспективних методів створення нових полімерних матеріалів з цінними та специфічними властивостями. Властивості утвореного кополімеру можна варіювати залежно від складу прищепленого кополімеру, довжини та кількості прищеплених ланцюгів.

Контрольні запитання

1. Що спільного і відмінного в реакціях полімераналогічних та внутрішньомолекулярних перетворень? Наведіть приклади реакцій кожного типу.

2. Які ви знаєте реакції, що призводять до збільшення або зменшення молекулярної маси полімерів?

3. В чому різниця між деструкцією та деполімеризацією? Як впливає структура полімеру на механізм реакції?

4. Що таке процес вулканізації? Які полімери здатні до вулканізації? Назвіть основні агенти вулканізації. Напишіть схему реакції зшивання поліізопрену з використанням сірки.

5. Який полімер має більшу активність та чому: 1) кополімер етилену та пропілену; 2) полібутадієн?

6. Поясніть, чому швидкість гідролізу поліметилакрилату більша, ніж поліфенілметилакрилату. Напишіть відповідні схеми реакцій.

7. Напишіть схему отримання полівінілового спирту з вінілацетату.

8. Напишіть схему зшивання епоксидної смоли гексаметилендіаміном. Чому епоксидні смоли використовуються в клейових композиціях?

9. Який тип деструкції поліестерів відбувається при дії на полімер карбонових кислот: а) гідроліз; б) алкоголіз; в) ацидоліз; г) амоноліз? Наведіть приклад такої реакції.

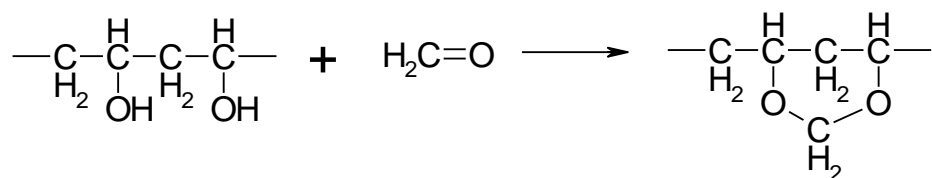
10. Який механізм процесу термоокиснювальної деструкції? Які сполуки при цьому утворюються? Наведіть основні методи захисту полімерів від термоокиснювальної деструкції.

11. Що таке гідроліз? Які полімери найбільшою мірою схильні до гідролізу та чому?

12. Визначте кількість бромів, який може прореагувати (без освітлення, у м'яких умовах, можливими реакціями кінцевих груп знехтувати) з сумішшю, що містить по 0,1 молю (у розрахунку на одну ланку) поліпропілену, поліхлорпропену, полібутадієну та полістирену.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13

Ацетилювання полівінілового спирту формальдегідом



Мета роботи: одержати полівінілформаль ацетилюванням полівінілового спирту формальдегідом у спиртовому розчині; визначити розчинність полівінілового спирту і полівінілформалю.

Обладнання та матеріали: спирт полівініловий, формалін, спирт етиловий, ацетон, вуглецю тетрахлорид, кислота сірчана ($\rho = 1,84 \text{ г/мл}$), реактор трьохгорлий ємністю 250 мл, холодильник зворотний, термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петрі, стакан ємністю 50 мл, баня водяна, плитка електрична.

Методика роботи

В реакційну колбу наливають 29 мл етилового спирту, 5 мл 40 % розчину формаліну, 0,05 мл концентрованої сірчаної кислоти (каталізатор) і при перемішуванні додають 5 г полівінілового спирту. Суспензію перемішують протягом 5 хвилин, після чого поступово нагрівають на водяній бані до 70–75 °С і при цій температурі проводять ацетилювання до утворення прозорого розчину.

Після охолодження одержаний полівінілформаль осаджують при перемішуванні у воду. Осад ретельно промивають до відсутності йонів

SO_4^{2-} (проба з 10 % розчином BaCl_2). Кополімер висушують при 40–50 °С і визначають його вагу.

Потім визначають розчинність полівінілового спирту і одержаного кополімеру у воді, ацетоні, етиловому спирту і тетрахлориді вуглецю. Свої спостереження вносять у табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Розчинність отриманого полімеру в різних розчинниках

Полімер	Вода	Диметилкетон	Етиловий спирт	Тетрахлорид вуглецю

Написати схему реакції одержання полівінілформалю, порівняти розчинність полівінілового спирту і полівінілформалю в різних розчинниках.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14

Отримання полівінілового спирту лужним гідролізом полівінілацетату

Мета роботи: одержати полівініловий спирт алкоголізом полівінілацетату в лужному розчині; визначити розчинність полівінілового спирту і полівінілацетату.

Обладнання та матеріали: розчин полівінілацетату в етиловому спирті (30 %-вий) – 30–50 г, розчин луку в етиловому спирті (11,25 г КОН або 9 г NaOH в 100 мл спирту) – 100 мл, розчин їдкового натру (0,5н) – 100 мл, фенолфталеїн, диметилкетон, тетрахлорид вуглецю, реактор трьохгорлий ємністю 250 або 500 мл, холодильник зворотний, крапельна воронка об'ємом 150–200 мл, термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, баня водяна, плитка електрична.

Методика роботи

В трьохгорлу колбу зі зворотним холодильником, мішалкою з герметичним затвором та крапельною лійкою наливають 100 мл спиртового розчину лугу. В крапельну лійку поміщають 50 г спиртового розчину (30 %-вого) полівінілацетату (ПВА). Включають мішалку та при енергійному перемішуванні при кімнатній температурі додають по краплинах розчин полівінілацетату до розчину лугу (~ 4–5 краплин за хвилину).

В результаті омилення полівінілацетату з безбарвного розчину осаджується полівініловий спирт. Тривалість реакції – 2–3 години. Осад полівінілового спирту відфільтровують на воронці Бюхнера, декілька разів промивають диметилкетонем до нейтральної реакції та висушують в сушильній шафі при температурі 50–60 °С до постійної маси та визначають вихід продукту.

Далі визначають розчинність вихідного полівінілацетату та отриманого полівінілового спирту в диметилкетоні, воді та тетрахлориді вуглецю. Свої спостереження вносять в табл. 6.2.

Таблиця 6.2. Розчинність отриманого полімеру в різних розчинниках

Полімер	Вода	Диметилкетон	Тетрахлорид вуглецю

Написати схему реакції одержання полівінілового спирту, порівняти розчинність полівінілацетату і полівінілового спирту в різних розчинниках.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія та технологія полімерів. – Л.: ВЦ «Бескид Біт», 2006. – 496 с.
2. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – М.: «Высшая школа», 1981. – 656 с.
3. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов – М.: Академия, 2003. – 368 с.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: «Мир», 1974. – 614 с.
5. Мигалина Ю. В., Козарь О. П. Основи хімії та фізико-хімії полімерів. Підручник. – К.: Кондор, 2010. – 325 с.
6. Братичак М., Бжозовський З. та ін. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. – Варшава: Вид-во Варшавської політехніки. 1999. – 216 с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. В. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
8. Братичак М. М., Сікорський Р.-Т.. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук. Навчальний посібник. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. – 340 с.
9. Лачинов М. Б., Литманович Е. А., Пшежецкий В. С.. Общие представления о полимерах. – Москва, 2003.
10. Энциклопедия Полимеров / Под ред В. А. Каргина в 3 томах. – М.: Сов. Энци. 1972–1977.

ДОДАТКИ

Додаток А

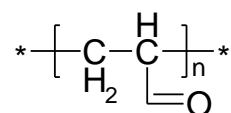
Найбільш важливі полімери та їхні структурні формули

А. Органічні полімери

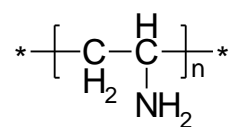
1) Гомоланцюгові полімери

Поліетилен – (ПЕ)	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$
Поліпропілен – (ПП)	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$
Полібутилен – (ПБ)	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-)_n$
Поліізобутилен – (ПІБ)	$(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2-)_n$
Полістирен – (ПС)	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$
Полі- \square -метилстирен	$(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$
Полівінілхлорид - ПВХ	$(-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_n$
Полівініліденфторид	$(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)_n$
Полівініленфторид	$(-\text{CHF} - \text{CHF}-)_n$
Політетрафторетилен (тефлон) - ПТФЕ	$(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-)_n$
Полівініловий спирт - ПВС	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH})-)_n$
Полівінілацетат - ПВА	$* \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n *$
Полівініленкарбонат	$(-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}-)_n$
Полівінілформаль	$* \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{H}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_n *$

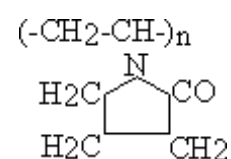
Поліакролеїн



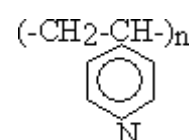
Полівініламін



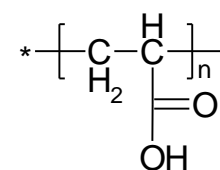
Полі-N-вінілпіролідон



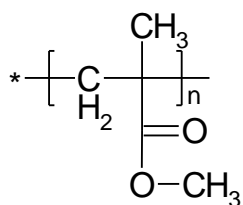
Полі-4-вінілпіридин



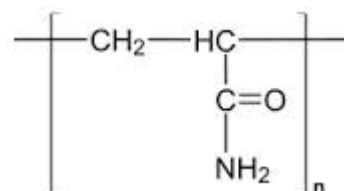
Поліакрилова кислота - ПАК



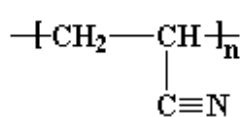
Поліметилметакрилат - ПММА

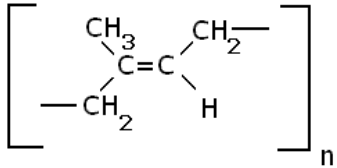


Поліакриламід -
ПАА

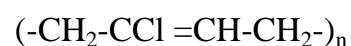


Поліакрилонітрил – ПАН

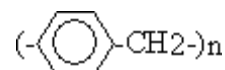


1,4-полібутадиєн	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
1,4-цис-поліізопрен (натуральний каучук – НК) 1,4-транс-поліізопрен (гуттаперча)	

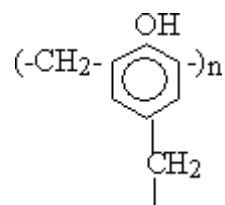
Поліхлоропрен



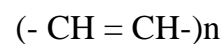
Поліалкілфенілен



Фенолформальдегідні полімери



Поліацетилен



Поліфенілен



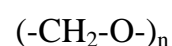
II. Гетероланцюгові полімери

Оксигеновмісні полімери

Поліетиленоксид ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) та його похідні



Поліформальдегід



Поліетилентерефталат- ПЭТФ

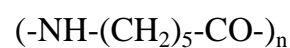


Нітрогеновмісні полімери

Полігексаметиленадипінамід(поліамід-6,6)



Полікапроамід (поліамід-6)



Поліпарабензамід



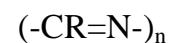
Поліфталімід (полімід)



Поліуретани

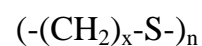


Полінітрили

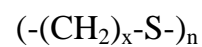


Сульфурвмісні полімери

Поліалкіленсульфід

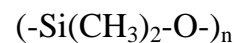


Поліалкіленсульфони



Б. Елементорганічні полімери

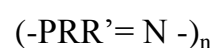
Полідиметилсилоксан



Поліалюмоксан

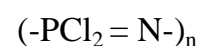


Поліфосфазен



В. Неорганічні полімери

Поліфосфонітрилхлорид

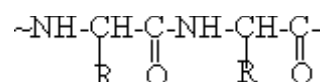


Пластична сірка

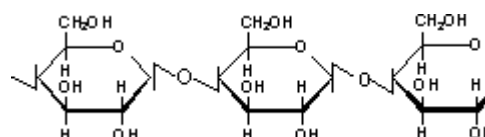


Г. Біополімери

Білки (природні поліпептиди)



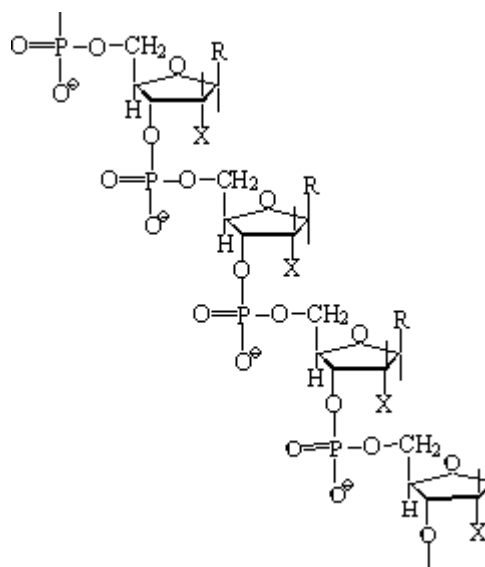
Полівуглеводи (целюлоза)



Нуклеїнові кислоти:

РНК – R- аденін, гуанін, тимін, цитозин та X – OH.

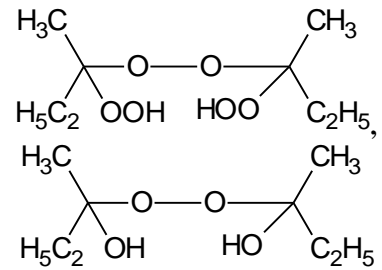
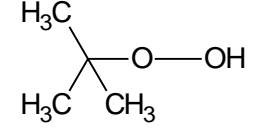
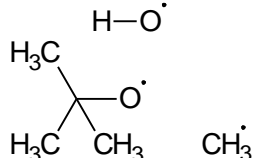
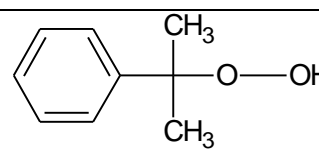
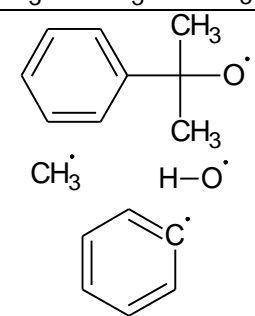
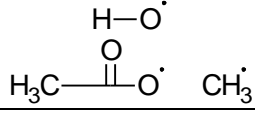
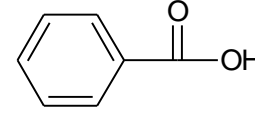
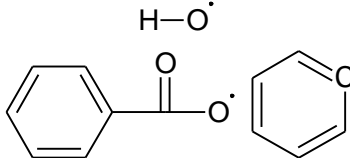
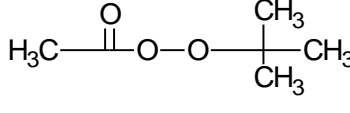
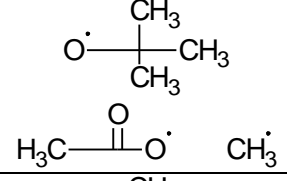
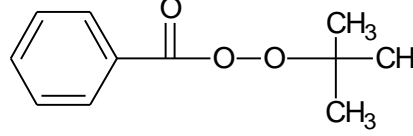
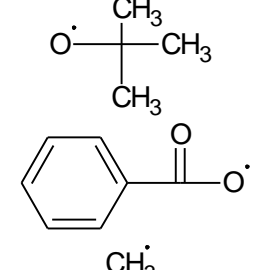
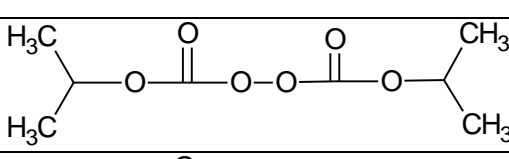
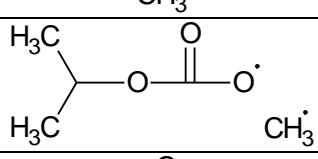
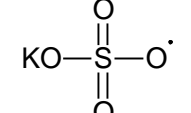
ДНК – R- аденін, гуанін, цитозин, урацил та X – H.



Додаток Б

Ініціатори радикальної полімеризації

Назва	Структурна формула	Радикал
Азо-біс- ціановалер'янова кислота		
Азо-біс- дифенілметан		
Азо-біс- метилізобутират		
Азо-біс- ізобутиронітрил		
Пероксид бензоїлу		
Трет- бутилпероксид		
Пероксид кумолу		
Пероксид глутарової кислоти		
Пероксид гідрогену		
Пероксид лаурилу		
Пероксид метилетилкетону		

	 <p>суміш ізомерів</p>	$\text{H}-\text{O}^{\bullet}$
трет-бутил-гідропероксид		
Гідропероксид кумолу		
Надоцтова кислота	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOOH}$	
Надбензойна кислота		
Трет-бутил-надацетат		
трет-бутил-надбензоат		
Диізопропіл-надкарбонат		
Персульфат калію	$\text{KO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OK}$	

Додаток В

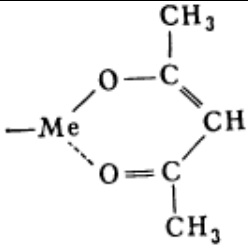
Константи кополімеризації деяких мономерів

Мономери		Константи кополімеризації r_1 і r_2									
M_1	M_2	5°C		50°C		60°C		80°C		100°C	
		r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
акрилова кислота	акрилонітрил			1,15	0,35			6,00	0,13		
	бутилакрилат			0,58	1,07						
	стирен					0,25	0,15	0,45	0,25		
акрилонітрил	бутадієн	0,02	0,28	0,05	0,35	0,25	0,33				
	стирен			0,05	0,37	0,04	0,40	0,03	0,52		
	вінілхлорид			3,70	0,07	2,70	0,04				
	вінілацетат			4,20	0,05	4,05	0,06				
	ізобутилен			1,80	0,02	1,02	0,0				
	метилмет акрилат					0,15	1,20	0,15	1,22	0,16	1,19
бутадієн	ізопрен			3,38	0,47						
	метилмет акрилат	0,53	0,06								
	стирен	1,40	0,44	1,40	0,50	1,39	0,78				
	вінілхлорид			8,80	0,04						
метилмет акрилат	стирен					100	0,0				
	вінілхлорид					2,53	0,24				
	вінілацетат					12,5	0,0				
	2-вініл піридин					0,44	0,77				
стирен	ізопрен			1,38	2,05						
	2-вініл піридин					0,55	1,14				
	вінілацетат			35,0	0,07	17,0	0,02				
	вініліден хлорид			2,10	0,15	2,0	0,14				

Додаток Г

Функціональні групи поліконденсаційних мономерів, які беруть участь у синтезі полімерів різних класів

Функціональні групи		Приклади мономерних пар
Поліетери		
-OH	-OH	Гліколь + Гліколь
-OH	-Cl	Гліколь + Дихлороалкан
Поліестери		
-OH	-COOH	Гліколь + Дикарбонова кислота
-OH	-COOR	Гліколь + Діестер карбонової кислоти
-OR	-COOH	Діетер гліколя + дикарбонова кислота
-OH	-COCl	Гліколь + дихлорангідрид дикарбонової кислоти
-OMe	-COCl	Алкоголят + дихлорангідрид дикарбонової кислоти
-Cl	-COOMe	Дихлороалкан + Сіль дикарбонової кислоти
Поліаміди		
-NH ₂	-COOH	Діамін + дикарбонова кислота
-NH ₂	-COCl	Діамін + дихлорангідрид дикарбонової кислоти
-NH ₂	-COOR	Діамін + Діестер карбонової кислоти
-NH ₂	-OCOC1	Діамін + біс-хлорформіат
-OH	-N=C=O	Гліколь + Диізоціанат
-NH ₂	$ \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} $	Діамін + біциклічний карбонат

Поліацетали		
- OH	- C=O	Гліколь + Діальдегід
Полішиффові основи		
- NH ₂	- C=O	Діамін + Діальдегід
Координаційні полімери		
$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		Тетракетон + ацетилацетонат металу
Полівуглеводні		
- Cl	- Cl	<i>n</i> - Дихлорбензен
- H	- CH ₂ OH	Фенол + метилольні похідні фенолу
Полібензімідазоли		
$\begin{cases} - \text{NH}_2 \\ - \text{NH}_2 \end{cases}$	- COOR	Тетрааміни + діестери карбонових кислот
Полііміди		
- NH ₂	$\begin{cases} - \text{COOH} \\ - \text{OCOCH}_3 \end{cases}$	Діамін + похідні тетракарбонових кислот (наприклад, діангідриди)
Полібензоксазоли		
$\begin{cases} - \text{NH}_2 \\ - \text{OH} \end{cases}$	- COCl	біс- <i>o</i> -Амінофеноли + дихлорангідриди дикарбонових кислот
Поліпіразоли		
- NHNH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	Дигідрозид + тетракетон
Полісилоксани		
- SiOH	- SiOH	Гідроксисилан, R-оксисилани +
- SiOR	- SiOOCCH ₃	Гідроксисилан, ацетилсілікати

Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф.

С60 Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук: Навч. посібник. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2014. – 122 с.
ISBN 978-966-518-665-6

Навчальний посібник (частина I) з хімії високомолекулярних сполук містить теоретичні відомості з основних понять хімії полімерів та методів їх синтезу шляхом радикальної та йонної полімеризацій, поліконденсації, кополімеризації та хімічних перетворень полімерів, а також 14 протоколів лабораторних робіт та теоретичні й практичні завдання для розвитку у студентів мислення й уміння застосовувати набуті знання на практиці.

Цей навчальний посібник написаний для студентів спеціальності 6.040101 «Хімія». Він може бути корисний також для аспірантів та викладачів хімічних факультетів вищих навчальних закладів.

УДК 541.64+ 541.61/.614
ББК 24.7